



Universidade de Aveiro  
2009

Departamento de Química

**Bruno Manuel  
Almeida Reis**

**Síntese de poliésteres derivados do ácido 2,5-  
furanodicarboxílico e de dióis naturais**



Universidade de Aveiro  
2009

Departamento de Química

**Bruno Manuel  
Almeida Reis**

## **Síntese de poliésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico e de diois naturais**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Professor Doutor Alessandro Gandini do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

“ As dificuldades devem ser usadas para crescer, não para desencorajar. O espírito humano cresce mais forte no conflito.”

William Ellery Channing

## **O júri**

### **Presidente**

**Prof. Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre**

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Alessandro Gandini**

Investigador Coordenador do CICECO/Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Carlos Pascoal Neto**

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho**

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores Prof. Doutor Armando J. D. Silvestre e Prof. Doutor Alessandro Gandini por me terem proporcionado a possibilidade de desenvolver este trabalho, pela disponibilidade demonstrada e partilha de conhecimento científico durante a realização do mesmo.

Ao Prof. Doutor Carlos de Pascoal Neto, pela orientação no momento de escolha de mestrado e principalmente no incentivo que me deu de forma a conduzir este trabalho a bom porto.

À Dra. Celeste Azevedo pela boa disposição e disponibilidade, sempre demonstrada, para a realização de Análises Térmicas

A todos os meus colegas de laboratório pela boa convivência, apoio e colaboração dispensada.

Quero endereçar um agradecimento especial aos meus amigos Jorge Carneiro, Vera Macedo, Mickael Santos, Nuno Henrique, Ângelo Salvador, Djenisa Helene, David Patinha e Tiago Miranda pelo bom companheirismo, pela exemplar amizade, pelos bons momentos de divertimento que me proporcionaram mas acima de tudo pelo apoio incondicional demonstrado em momentos mais difíceis nesta etapa da minha vida.

Aos meus pais e irmão pelo carinho, apoio, incentivo e compreensão demonstrada durante toda a minha vida.

Quero deixar uma palavra de agradecimento à Marisa por me ter ajudado a percorrer este caminho, por me ter dado amor, carinho, compreensão e bons conselhos.

Muito obrigado Marisa, família, amigos sem vocês nada disto faria sentido.

## palavras-chave

Biomassa, bio-refinaria, 5-Hidroximetilfurfural, policondensação, poliésteres, copoliésteres, ácido 2,5-furanodicarboxílico, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol.

## Resumo

O anunciado e previsível esgotamento dos recursos fósseis (dentro de décadas), o crescimento do preço das matérias-primas, assim como os problemas ambientais resultantes das emissões de CO<sub>2</sub>, são os principais factores que nos últimos anos têm vindo a impulsionar o interesse pelo desenvolvimento de vias alternativas e renováveis para a produção de energia, combustíveis, produtos químicos e materiais a partir de recursos renováveis.

O processamento da biomassa vegetal nas denominadas bio-refinarias, surge como uma das alternativas mais lógicas para responder a este desafio.

Da vasta gama de produtos químicos obtidos, a partir da biomassa, o Furfural (F) e o 5-hidroximetilfurfural (HMF), estão sem dúvida entre os que apresentam maior potencial.

O ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) obtido a partir do HMF, apresenta elevado potencial como monómero bifuncional, na síntese de polímeros (poliésteres, poliamidas), principalmente devido à analogia estrutural com o ácido tereftálico, sendo desta forma apontado como seu possível substituto.

Neste trabalho estudou-se, a síntese de poliésteres e copoliésteres do FDCA envolvendo diferentes combinações, por um lado FDCA e ácido tereftálico e por outro com diferentes dióis (1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol).

A preparação dos materiais pretendidos envolve duas etapas; i) a síntese dos monómeros precursores (do tipo 2,5-furanodicarboxilatos de bis(hidroxialquilo) por esterificação de Fischer entre o FDCA e o diol correspondente, seguida de (ii) (co)polimerização por politransesterificação, catalisada por óxido de antimónio (III) e levada a cabo em alto vácuo.

Os materiais obtidos foram detalhadamente caracterizados por FTIR, RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, difracção de Raios-X, análise de grupos terminais, análise elementar e comportamento térmico (TGA e DSC).

Os materiais obtidos revelaram propriedades estruturais (nomeadamente ao nível da cristalinidade) e térmicas (ao nível da estabilidade térmica e temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão), comparáveis às dos homólogos derivados da petroquímica, confirmando assim o elevado potencial destes materiais como alternativa aos derivados da petroquímica.

## Keywords

Biomass, bio-refinery, 5-hydroxymethylfurfural, polycondensation, polyesters, copolyesters, 2,5-furandicarboxylic acid, 1,3-propanediol, 1,2-propanediol.

## Abstract

The announced and predicted dwindling of fossil resources (within a few decades), the increasing price of raw materials, as well as the environmental problems related with fossil CO<sub>2</sub> emissions, are the main reasons for the growing interest (in recent years), in the development of alternative and renewable routes for the production of power/energy, fuels, chemical and materials from renewable resources.

The processing of multiple biomass feedstocks in the so called bio-refineries, seems to be one of the most logical alternative to address this challenge.

From the wide range starting components, obtained from biomass feedstocks conversion, Furfural (F) and 5-hydroxymethylfurfural (HMF), are undoubtedly two of the most promising intermediate chemicals.

The 2,5-Furandicarboxylic acid (FDCA) is one of the key chemicals produced from HMF and has a high potential as a difunctional monomer in polymer (polyesters, polyamides) synthesis, notably because of its structural analogy with terephthalic acid, and therefore due to its potential to replace this last compound.

In this work we studied, the synthesis of several polyesters and copolyesters, derived from FDCA, involving combinations of FDCA with on the one hand, terephthalic acid and, on the other, with different diols (1,2-propanediol, 1,3-propanediol).

The preparation of the (co)polyesters involved two main steps: i) the synthesis of starting monomers (of the bis(hydroxyalkyl) 2,5-furandicarboxylate type) by Fischer esterification, between FDCA and the corresponding diol, followed (ii) by the (co)polymerization by polytransesterification of the resulting monomers, catalyzed with antimony (III) oxide under vacuum.

The materials obtained were characterized in detail by FTIR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, X-ray diffraction, end-groups analysis, elemental analysis and thermal behavior (TGA and DSC).

The obtained materials showed, structural properties (in particular on their crystallinity) and thermal (on the thermal stability, like the glass transition, crystallization and fusion temperatures), comparable with those of their petrochemical homologues, which confirms the potential of these materials as potential renewable alternatives to the petrochemical counterparts.

---

## ÍNDICE GERAL

<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>XVII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>XIX</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>XXI</b>
<b>I. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1 NOTA INTRODUTÓRIA.....	1
2 BIOMASSA, A ALTERNATIVA VIÁVEL?.....	3
3 BIO-REFINARIAS .....	5
3.1 Definição de Bio-refinaria .....	5
3.2 Bio-refinarias de 3ª geração / de Materiais Lenhocelulósicos (LCF) .....	5
4 AÇÚCARES COMO FONTE DE PRODUTOS QUÍMICOS NA INDÚSTRIA DO FUTURO? .....	8
4.1 Desidratação de monossacarídeos para a obtenção de produtos químicos .....	9
4.2 Produção de Furfural .....	9
4.3 Produção de 5-Hidroximetilfurfural (HMF).....	11
4.3.1 Derivados do 5-Hidroximetilfurfural.....	14
4.4 Obtenção do Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA).....	15
4.5 Outros monómeros .....	16
4.5.1 1,3-Propanodiol (1,3-PDO) .....	17
4.5.2 1,2-Propanodiol (1,2-PDO) .....	18
5 POLIÉSTERES .....	20
5.1 Evolução Histórica .....	20
5.2 Tipos de Polimerização .....	21
5.3 Síntese de poliésteres.....	22
<b>II. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>25</b>
6 REAGENTES E EQUIPAMENTOS .....	25
7 PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE E DADOS ESPECTROSCÓPICOS .....	27
7.1 Reagentes de Partida .....	27
7.2 Síntese de monómeros do tipo 2,5-furanodicarboxilatos de bis(hidroxialquilo) .....	28
7.2.1 Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de bis(hidroxietilo) (DEG) .....	28
7.2.2 Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de bis(3-hidroxipropilo) (DPG) ...	29
7.2.3 Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxipropilo) (DTG) ...	29
7.3 Síntese de poliésteres e copoliésteres do ácido 2,5-furanodicarboxílico ..	30
7.3.1 Síntese de Poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno) (PPF).....	30
7.3.2 Síntese de Poli(2,5-furanodicarboxilato de isopropileno) (PTF) .....	31
7.3.3 Síntese de Poli(1,4-tereftalato de etileno) (PET) .....	33



7.3.4	Síntese de Poli(1,4-tereftalato de etileno- <i>ran</i> -2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PET- <i>ran</i> -PEF).....	33
7.3.5	Síntese de Poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno- <i>ran</i> -2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PPF- <i>ran</i> -PEF).....	35
7.4	Reacção de derivatização de polímeros e copolímeros com Cloreto de Pentafluorobenzoílo (CLPFBZ) .....	35
<b>III.</b>	<b>DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....</b>	<b>37</b>
8	CARACTERIZAÇÃO DO FDCA E MONÓMEROS SINTETIZADOS .....	37
8.1	Caracterização do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) .....	37
8.1.1	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) .....	37
8.1.2	Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ) .....	38
8.2	Caracterização dos diésteres do tipo 2,5-furanodicarboxilatos de bis(hidroxialquilo) sintetizados.....	39
8.2.1	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) .....	40
8.2.2	Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ) .....	41
9	CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTERES E COPOLIÉSTERES DO ÁCIDO 2,5-FURANODICARBOXÍLICO....	45
9.1	Caracterização do poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno) PPF .....	45
9.1.1	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) .....	45
9.1.2	Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ) .....	47
9.1.3	Análise elementar do produto da reacção de derivatização de PPF com Cloreto de Pentafluorobenzoílo .....	48
9.1.4	Análise Térmica/Difracção de raios-X.....	49
9.2	Caracterização de poli(2,5-furanodicarboxilato de isopropileno) PTF.....	51
9.2.1	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) .....	51
9.2.2	Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ).....	52
9.2.3	Análise elementar do produto da reacção de derivatização de PTF com Cloreto de Pentafluorobenzoílo .....	54
9.2.4	Análise Térmica e Difracção de raios-X.....	55
9.3	Caracterização de poli(1,4-tereftalato de etileno) PET .....	56
9.3.1	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) .....	56
9.3.2	Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ).....	57
9.3.3	Análise Térmica e Difracção de raios-X.....	58
9.4	Caracterização de Poli(1,4-tereftalato de etileno- <i>ran</i> -2,5-furanodicarboxilato de etileno) PET- <i>ran</i> -PEF .....	60

---

9.4.1	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)	60
9.4.2	Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ) .....	61
9.4.3	Análise Térmica/Difracção de raios-X.....	63
9.5	Caracterização de poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno- <i>ran</i> -2,5-furanodicarboxilato de etileno) PPF- <i>ran</i> -PEF .....	65
9.5.1	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)	65
9.5.2	Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ) .....	66
9.5.3	Análise elementar do produto da reacção de derivatização de PPF- <i>ran</i> -PEF com cloreto de pentafluorobenzoílo (PPF- <i>ran</i> -PEF-RD).....	68
9.5.4	Análise Térmica/Difracção de raios-X.....	69
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO .....</b>	<b>71</b>
10	CONCLUSÕES.....	71
11	TRABALHO FUTURO.....	73
<b>V.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>75</b>

---

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais bandas do espectro de FTIR-ATR do FDCA.....	37
Tabela 2: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN ( $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ), obtidos para o FDCA. ....	38
Tabela 3: Principais bandas dos espectros de FTIR-ATR dos monómeros sintetizados .	40
Tabela 4: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ dos monómeros sintetizados.....	41
Tabela 5: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ dos monómeros sintetizados.....	43
Tabela 6: Principais bandas do espectro de FTIR-ATR de PPF.....	46
Tabela 7: Desvios químicos (ppm) observados no espectro de RMN de $^1\text{H}$ de PPF.....	47
Tabela 8: Desvios químicos (ppm) observados no espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de PPF.....	48
Tabela 9: Dados de análise elementar (C, H, O, F) do PPF-RD .....	49
Tabela 10: Principais bandas dos espectros de FTIR-ATR de PTF e PPF .....	51
Tabela 11: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ dos poliésteres PTF e PPF. ....	52
Tabela 12: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ dos polímeros sintetizados .....	53
Tabela 13: Dados recolhidos da análise elementar (C, H, O, F) realizada para PTF-RD. ....	54
Tabela 14: Principais bandas dos espectros de FTIR-ATR de BHET e PET:.....	56
Tabela 15: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ obtidos para o BHET e o PET .....	57
Tabela 16: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ obtidos para o BHET e para o PET. ....	58
Tabela 17: Principais bandas dos espectros de FTIR-ATR dos copoliésteres sintetizados. ....	60
Tabela 18: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ obtidos para o PET- <i>ran</i> -PEF.....	62

---

Tabela 19: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN ( $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ) obtidos para PPF- <i>ran</i> -PEF.....	66
Tabela 20: Dados recolhidos da análise elementar (C, H, O, F) realizada para PPF- <i>ran</i> -PEF-RD .....	68
Tabela 21: Valores das Tg, Tc e Tf dos poliésteres PEF [37], PTT [79] PPF e PTF. ....	71

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig 1: Estrutura que ilustra os principais pilares de uma economia tendo como base a biomassa (Adaptado de [13]) .....	4
Fig 2: Matéria-prima utilizada e potenciais produtos finais numa bio-refinaria (LCF). (Adaptado de [13]).....	7
Fig 3: Produtos químicos derivados dos açúcares obtidos por fermentação ( <b>B</b> ) ou transformação química ( <b>A</b> ). (Adaptado de [21]) .....	8
Fig 4: Produtos obtidos por desidratação de monossacarídeos (Adaptado de [8, 28]) ...	9
Fig 5: Produção de furfural a partir de polissacarídeos (Adaptado de [9]).....	10
Fig 6: Derivados do Furfural .....	11
Fig 7: Vias possíveis para a desidratação de hexoses (Adaptado de [8, 30]).....	12
Fig 8: Isomerização da glucose em fructose, seguida de desidratação em HMF (Adaptado de [10]).....	13
Fig 9: Derivados do 5-hidroximetilfurfural (Adaptado de [9]) .....	15
Fig 10: Diferentes vias para a obtenção de 1,3-propanodiol, a partir de etileno, propileno ou glicerol (Adaptado de [48]).....	17
Fig 11: Obtenção de 1,2-PDO via oxidação do propileno e via tratamento do glicerol (Adaptado de [48]).....	18
Fig 12: Exemplo de reacções que podem ocorrer na síntese de poliésteres (Adaptado de [57]). .....	23
Fig 13: Espectro de RMN <sup>13</sup> C do ácido 2,5-furanodicarboxílico.....	38
Fig 14:Reacção de síntese do 2,5-furanodicarboxilato de bis(hidroxietilo).....	39
Fig 15: Espectro de FTIR-ATR obtido para DPG .....	40
Fig 16: Espectro de RMN <sup>1</sup> H de DEG em acetona-d <sub>6</sub> e expansão da zona alifática.....	41
Fig 17: Estrutura do DPG .....	42
Fig 18:Estrutura do DTG .....	42
Fig 19: Reacção de síntese de PPF. ....	45
Fig 20: Espectro de FTIR-ATR obtido para PPF. ....	45

---

Fig 21: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ obtido para PPF em tetracloroetano- $\text{d}_2$ . ....	47
Fig 22: Reacção de derivatização de PPF com Cloreto de Pentafluorobenzoílo. ....	49
Fig 23: Termograma de DSC de PPF antes e pós têmpera. ....	50
Fig 24: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ obtido para PTF em acetona- $\text{d}_6$ . ....	52
Fig 25: Estrutura proposta para PTF-RD. ....	54
Fig 26: Termograma DSC de PTF antes e pós têmpera. ....	55
Fig 27: Difractogramas de raios-X obtidos para os polímeros PPF e PTF. ....	55
Fig 28: Reacção de síntese de PET. ....	57
Fig 29: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do PET- <i>ran</i> -PEF em tetracloroetano- $\text{d}_2$ . ....	61
Fig 30: Termograma de DSC de PET- <i>ran</i> -PEF antes e pós têmpera. ....	63
Fig 31: Difractograma de raios-X obtido para PET- <i>ran</i> -PEF. ....	64
Fig 32: Espectro de FTIR-ATR obtido para PPF- <i>ran</i> -PEF. ....	65
Fig 33: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ obtido para PPF- <i>ran</i> -PEF em tetracloroetano- $\text{d}_2$ . ....	66
Fig 34: Termograma de DSC de PPF- <i>ran</i> -PEF antes e pós têmpera. ....	69
Fig 35: Difractograma de raios-X obtido para PPF- <i>ran</i> -PEF ....	70

---

## LISTA DE ABREVIATURAS

BHET	1,4-tereftalato de bis(hidroxietilo)
CLPFBZ	Cloreto de pentafluorobenzoílo
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
DEG	2,5-furanodicarboxilato de bis(hidroxietilo)
DPG	2,5-furanodicarboxilato de bis(3-hidroxipropilo)
DTG	2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxipropilo)
DPn	Grau de polimerização
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
EG	Etilenoglicol
FDCA	Ácido 2,5-furanodicarboxílico
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada
HMF	5-hidroximetilfurfural
LCA	Laboratório central de análises (Universidade de Aveiro)
Mn	Massa molecular média
PBT	Poli(1,4-tereftalato de butileno)
PPF	Poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno)
PET	Poli(1,4-tereftalato de etileno)
PETT	Poli(1,4-tereftalato de etileno- <i>ran</i> -1,4-tereftalato de propileno)
PET- <i>ran</i> -PEF	Poli(1,4-tereftalato de etileno- <i>ran</i> -2,5-furanodicarboxilato de etileno)
PPF- <i>ran</i> -PEF	Poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno- <i>ran</i> -2,5-furanodicarboxilato de etileno)
PHAs	Poli-hidroxialcanoatos
PLA	Ácido poliláctico
Ppm	Partes por milhão
PTF	Poli(2,5-furanodicarboxilato de isopropileno)
PTT	Poli(1,4-tereftalato de propileno)
RMN <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C	Ressonância magnética nuclear
Tc	Temperatura de cristalização
Td	Temperatura de degradação
Tf	Temperatura de fusão
TFA	Ácido trifluoroacético
TGA	Análise termogravimétrica
Tg	Temperatura de transição vítrea
1,2-PDO	1,2-propanodiol
1,3-PDO	1,3-propanodiol
α ou p	Grau de conversão
°C	Graus célsius
ν	Frequência
δ	Desvio químico

### I. Introdução

#### 1 Nota Introdutória

Actualmente a economia mundial encontra-se extremamente dependente dos recursos fósseis (carvão, gás natural e petróleo), quer a nível energético quer para a produção de produtos químicos de base. Esta tendência começou com o advento da revolução industrial, onde se deu início ao uso generalizado de carvão, para a produção de energia. No início do século XX o petróleo começou a superiorizar-se ao carvão como principal fonte de energia, mas é após a Segunda Grande Guerra que se dá a revolução da indústria petroquímica levando à produção em larga escala de produtos químicos orgânicos e de polímeros sintéticos.

No entanto, uma mudança na principal fonte de matéria-prima para a produção de energia e para a indústria química, terá forçosamente que ocorrer num horizonte de várias décadas, principalmente por dois motivos, o inevitável esgotamento das reservas fósseis (o petróleo e gás natural nas próximas décadas e o carvão em poucos séculos) e as preocupações ambientais. Como principal alternativa aos recursos fósseis surge a biomassa, que se apresenta como a principal fonte de matéria-prima para a indústria química e se não a mais importante, certamente uma das mais relevantes, na produção de combustíveis e na produção de energia [1-3].

Analisando apenas as fontes alternativas para a indústria química e mais concretamente a produção de materiais poliméricos com base em fontes não provenientes de recursos fósseis encontram-se em plano de evidência dois intermediários químicos que se obtêm a partir de recursos renováveis, o furfural e o 5-hidroximetilfurfural. Estes derivados furânicos são matérias-primas consideradas altamente promissoras para a preparação de diferentes polímeros [4-6].

Actualmente o furfural é produzido industrialmente (200 000 toneladas / ano)[7], sendo que cerca de 80% deste é convertido em álcool furfurílico, um dos derivados furânicos com maior relevância na indústria química (com aplicação em resinas no sector metalúrgico, solvente etc.). O 5-hidroximetilfurfural é produzido á escala laboratorial/piloto. Destacando-se no entanto uma extensa actividade de investigação



[8-12], no sentido de vir a desenvolver vias eficientes para a sua produção a partir de açúcares num futuro próximo.

Tendo em atenção o elevado potencial destes derivados furânicos e em particular do HMF, este trabalho tem como objectivo estudar a síntese e propriedades de novos poliésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico (derivado do HMF). Proceder à avaliação das suas potencialidades como substituto dos análogos sintéticos derivados do ácido tereftálico, assim como identificar propriedades inovadoras.

Concretamente numa primeira fase deste trabalho pretende-se estudar a síntese de poliésteres derivados do FDCA, com diferentes dióis, nomeadamente o 1,3-propanodiol e o 1,2-propanodiol (1,3-PDO, 1,2-PDO respectivamente) e numa segunda fase pretende-se estudar a síntese de dois copolímeros, o poli(1,4-tereftalato de etileno-*ran*-2,5-furanodicarboxilato de etileno) e o poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno-*ran*-2,5-furanodicarboxilato de etileno) e por fim proceder a uma caracterização dos materiais obtidos, comparando as suas propriedades com as dos análogos derivados do ácido tereftálico. Neste trabalho com fins comparativos em termos processuais, realizou-se ainda a síntese do poliéster, poli(1,4-tereftalato de etileno), industrialmente conhecido pela sigla PET.

## 2 Biomassa, a alternativa viável?

No actual contexto mundial, de instabilidade dos preços das matérias-primas resultado de uma inevitável escassez de recursos fósseis, o processamento da biomassa surge como uma das alternativas mais viáveis e lógicas a serem adoptadas para a produção de matérias-primas, energia e combustíveis, num contexto onde se pretende um desenvolvimento ambiental e economicamente sustentável [13, 14].

Designa-se por biomassa qualquer material orgânico que possa ser renovável, de tal modo árvores, cereais, resíduos industriais, resíduos florestais, resíduos aquáticos e excrementos de animais são considerados biomassa [15]. Estes recursos são inesgotáveis e de tal modo representam uma alternativa amigável para o ambiente quando comparada com a indústria do petróleo. Por outro lado nalguns casos e em particular quando está em causa o aproveitamento de resíduos de outras actividades o aproveitamento de resíduos agro-florestais pode ainda ser particularmente atractivo do ponto de vista económico [16].

Este novo conceito de indústria (bioindústria) pode vir a fornecer uma nova fonte de crescimento económico para as zonas rurais [16, 17]. De facto cerca de  $170 \times 10^9$  ton de biomassa vegetal são produzidas anualmente por fotossíntese e apenas  $6 \times 10^9$  ton são usadas e apenas 3% destes, usadas em aplicações não relacionadas com a área alimentar, como é o caso da área química [18].

A utilização da biomassa para obter produtos químicos não é uma proposta nova, de facto muitas indústrias transformadoras de produtos agrícolas e florestais por exemplo na produção de açúcar, etanol, celulose etc, desempenham esse papel à longas décadas[13, 19-21]. Contudo usar a biomassa como matéria-prima para produzir de uma forma integrada uma vasta gama de produtos usando processos e tecnologias complexas, á semelhança do realizado numa refinaria petroquímica convencional, é um modelo recente e que deu origem ao conceito de “Bio-refinaria”[15]. Assim numa Bio-refinaria a biomassa maioritariamente constituída por hidratos de carbono, lenhina, proteínas, ácidos gordos, vitaminas e outros compostos químicos é convertida em combustíveis, energia e produtos químicos através de processos de conversão químicos, termoquímicos e biológicos [13, 15, 22].

Numa perspectiva económica e de sustentabilidade, um desenvolvimento baseado na biomassa poderá implicar alterações na valorização da matéria-prima, o que para diversas indústrias poderá representar uma nova oportunidade, no que diz respeito à sua economia, sendo que em alguns casos pode ser determinante para a sobrevivência da própria indústria face ao custo crescente das matérias-primas. No entanto será necessário organizar a economia que se avizinha, desta forma uma possível via a seguir para um modelo de desenvolvimento económico sustentável baseado na biomassa, será a criação de 3 biosectores: bioenergia, biocombustíveis e os bioprodutos. Estes 3 sectores constituirão os pilares (Fig 1) de um novo conceito de economia que poderá ser denominada como bioeconomia [13, 18, 23].

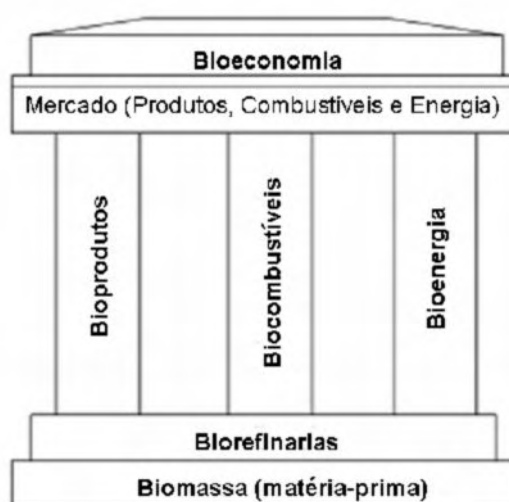


Fig 1: Estrutura que ilustra os principais pilares de uma economia tendo como base a biomassa (Adaptado de [13])

## 3 Bio-refinarias

### 3.1 Definição de Bio-refinaria

Embora existam definições ligeiramente diferentes para o conceito de Bio-refinaria [13, 24] podemos considerar que: - “Uma biorefinaria é uma estrutura que integra processos de conversão de biomassa e equipamentos para produzir combustíveis, energia e produtos químicos a partir da biomassa[25]. Este conceito é análogo às actuais refinarias de petróleo, que produzem combustíveis e produtos químicos. As bio-refinarias industriais são apontadas como o caminho mais promissor a seguir para a criação de uma nova indústria com base na biomassa[13].

O principal objectivo de uma bio-refinaria é tirar partido da complexidade da biomassa recorrendo a uma combinação de tecnologias, processos químicos e biológicos de forma a converter a biomassa em materiais e produtos que atendam às necessidades do consumo moderno [15].

Embora a concepção das bio-refinarias apresente analogias com as actuais refinarias, e apesar de se esperar que no futuro estas venham a representar um papel semelhante ao que as refinarias desempenham actualmente na indústria do petróleo, a complexidade química e física que a biomassa apresenta requer vias de transformação, tratamento e separação completamente distintas das utilizadas nas refinarias petroquímicas. Construir um sistema altamente integrado de processos que são optimizados de forma a terem alta eficiência energética e reaproveitamento, tal como actualmente existe nas refinarias, será um dos pontos fundamentais a atingir no que diz respeito ao desenvolvimento das Bio-refinarias[26].

### 3.2 Bio-refinarias de 3ª geração / de Materiais Lenhocelulósicos (LCF)

Embora existam diversas definições para o conceito de bio-refinaria no geral observa-se um ponto de concordância em todas elas, assim como na maioria dos trabalhos existentes nesta área, que é quanto ao principal objectivo: ” O desenvolvimento de bio-refinarias de 3ª geração”[13].

Nas bio-refinarias de 3ª geração, inicia-se o tratamento da biomassa que através de várias tecnologias e processos, conduzem a uma multiplicidade de produtos (combustíveis, energia, material para a indústria química). Este tipo de bio-refinarias diferencia-se das bio-refinarias de 1ª e 2ª geração pois devido ao seu maior grau de desenvolvimento, a bio-refinaria de 3ª geração permite a utilização de um grupo mais alargado de biomassa (biomassa florestal e resíduos provenientes da agricultura), que através da combinação de vários processos é transformada num vasto leque de produtos. Garantir a viabilidade desta classe de bio-refinarias certamente representará um passo fundamental para uma transição sustentável da indústria química não renovável, para a indústria química renovável [13].

De entre os diferentes tipos de Bio-refinarias, [13, 15, 21], a bio-refinaria de materiais lenhocelulósicos (LCF) que utiliza como matéria-prima palha, madeira, resíduos de papel, resíduos agrícolas etc, aparenta ser aquela que terá maior probabilidade de ser implementada com sucesso, uma vez que não compete com a indústria alimentar, sendo que a matéria-prima que utiliza não interfere directamente com o sector alimentar [22]. Por outro lado a homogeneidade apresentada pela matéria lenho-celulósica (celulose (30-50%), hemiceluloses (25-30%), lenhina (15-30%) e uma pequena quantidade de componentes de baixo peso molecular) possibilita o processamento de matéria-prima de diferentes plantas e por outro lado requer um conjunto limitado de vias de processamento [13, 21] na mesma bio-refinaria. Outra vantagem deste tipo de bio-refinaria está relacionada com a composição química da matéria-prima utilizada, uma vez que esta requer maioritariamente o uso de duas plataformas de processamento: a plataforma dos açúcares e a plataforma termoquímica [13, 21]. Por fim um aspecto que poderá ser fundamental para a implementação da bio-refinaria de materiais lenhocelulósicos á escala industrial é a analogia que se poderá vir a fazer desta com a indústria de pasta para papel, ou seja na indústria de pasta temos processos semelhantes (termoquímicos e processos de transformação química), aos que uma bio-refinaria LCF exige, embora o objectivo final de uma bio-refinaria LCF e o da indústria de pasta para papel seja diferente, existem semelhanças de processos que futuramente podem ser aproveitadas e até

determinantes na implementação deste novo conceito de bio-refinaria ao nível industrial [13, 21].

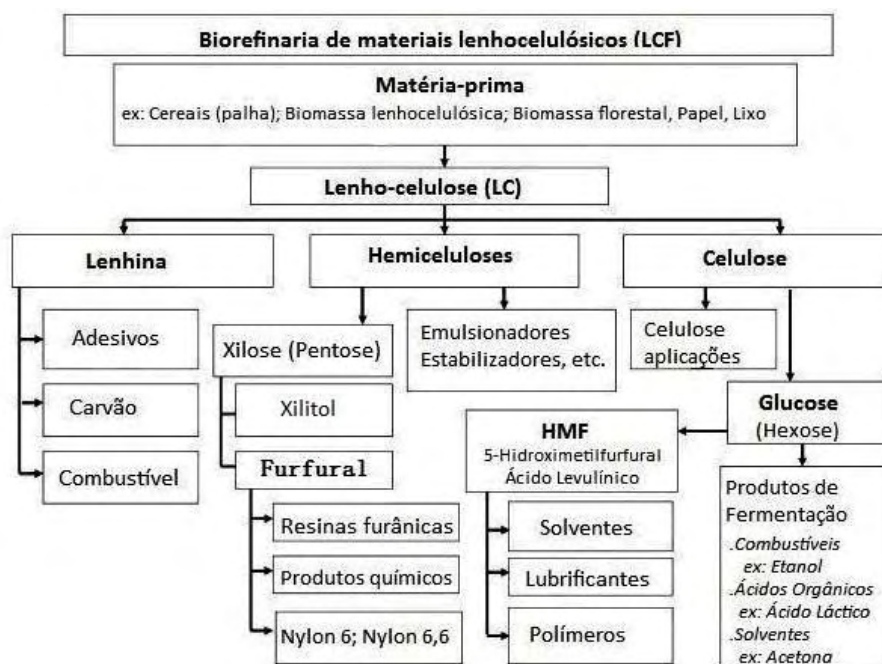


Fig 2: Matéria-prima utilizada e potenciais produtos finais numa bio-refinaria (LCF).

(Adaptado de [13])

Na Fig 2 observam-se as fracções de biomassa que podem ser consumidas numa bio-refinaria LCF, assim como exemplos de alguns produtos que se podem obter por tratamento da biomassa nestas estruturas. O Furfural e o Hidroximetilfurfural, são dois produtos que se podem obter em bio-refinarias LCF, estes apresentam particular interesse, uma vez que o furfural durante a década de 1930-1940 foi utilizado como material de partida para a produção de Nylon 6, sendo que actualmente encontra aplicações como solvente de pesticidas e lubrificantes, na indústria farmacêutica, no entanto o furfural é maioritariamente (cerca de 60%) convertido em álcool furfurílico que é um dos principais compostos utilizados na produção de resinas para a indústria de fundição [8, 13].

Enquanto o hidroximetilfurfural pode ser convertido em derivados que apresentam potencial para substituir alguns dos “reagentes de partida” utilizados na petroquímica, particularmente na indústria dos polímeros e estudos tem vindo a ser desenvolvidos para a sua utilização na produção de combustíveis [5, 13, 27].

## 4 Açúcares como fonte de produtos químicos na indústria do futuro?

Sendo os polissacarídeos os principais constituintes da biomassa vegetal, estes serão a principal matéria-prima nas futuras bio-refinarias. Nesta perspectiva foram identificados [8, 15, 25], um conjunto de produtos químicos de base, Fig 3 que podem ser produzidos a partir de açúcares e posteriormente transformados numa vasta gama de compostos e materiais para satisfazer as necessidades da sociedade.

Na lista de produtos químicos de base identificados está incluído o 5-hidroximetilfurfural (HMF), sendo este composto já hoje um dos mais promissores intermediários na futura bioeconomia [13].

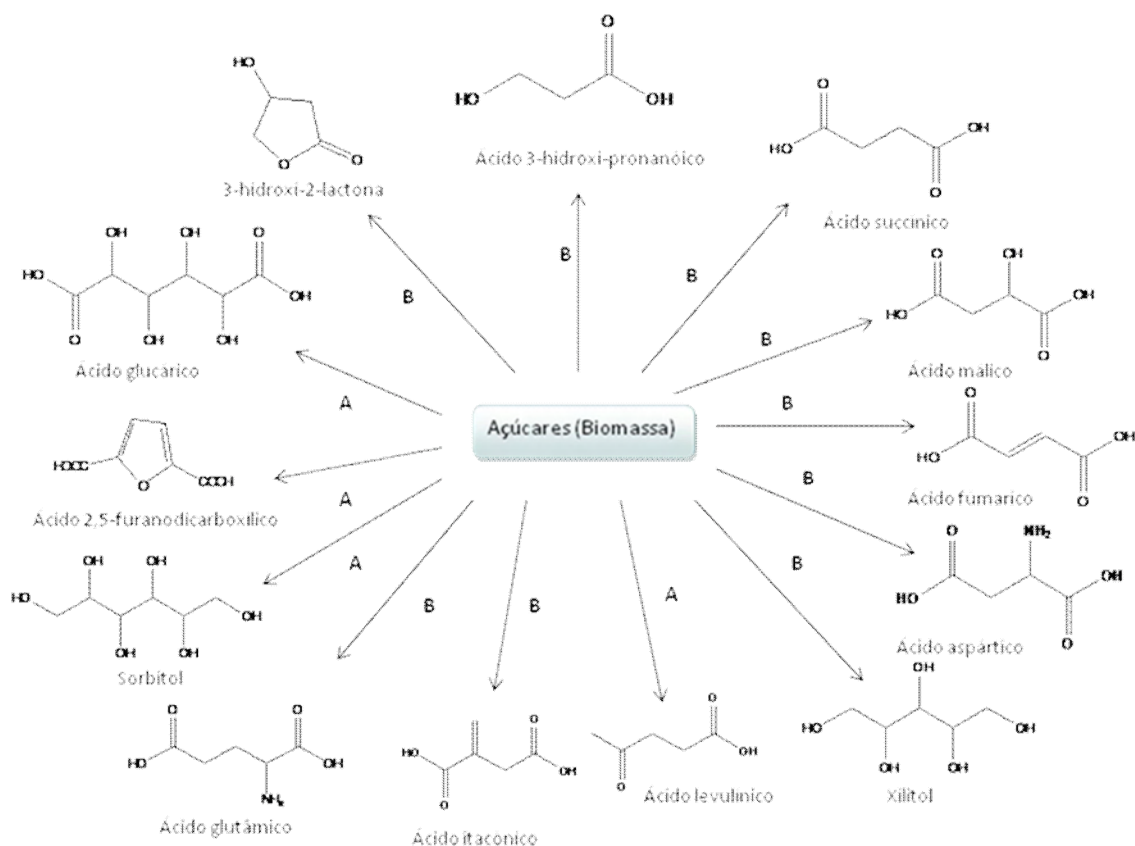


Fig 3: Produtos químicos derivados dos açúcares obtidos por fermentação (B) ou transformação química (A). (Adaptado de [21])

## 4.1 Desidratação de monossacarídeos para a obtenção de produtos químicos

A reacção de desidratação de monossacarídeos constitui uma importante classe de reacções no campo da química dos açúcares. Como se pode observar na Fig 4, a desidratação de hexoses e pentoses em meio ácido conduz à formação de três importantes compostos químicos: o furfural (obtido por desidratação de pentoses), o 5-hidroximetilfurfural (HMF), obtido por desidratação de hexoses e o ácido levulínico obtido como derivado do HMF [26].

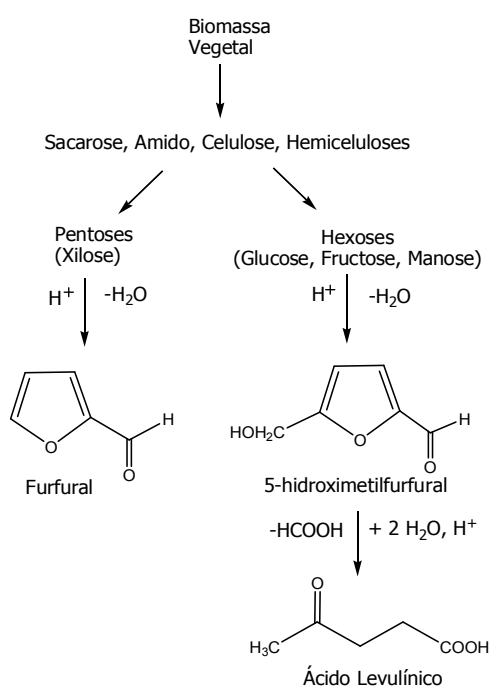


Fig 4: Produtos obtidos por desidratação de monossacarídeos (Adaptado de [8, 28])

## 4.2 Produção de Furfural

O furfural foi pela primeira vez sintetizado no início do século XIX, cerca de um século mais tarde, tornou-se num produto de elevada importância para a indústria química e actualmente a produção anual de furfural é aproximadamente cerca de 300 000t/ano [8]. Produzido por desidratação pentoses, maioritariamente xilose em meio ácido, o furfural é o exemplo de um composto químico que se pode obter de forma fácil e económica a partir de resíduos agrícolas (bagaço de cana de açúcar, restos de



cereais entre muitos outros) e florestais que contenham pentoses. Por ser um composto químico obtido da valorização de resíduos, que o torna um recurso de produção fácil e económica, o furfural pode ser produzido industrialmente em todo o mundo.

A reação que conduz á formação de furfural (**F**) inicia-se com a hidrólise de polissacarídeos, até a formação dos respectivos monossacarídeos (aldopentoses), que sofrem desidratação progressiva, sendo por fim clivadas formando o furfural (a partir da xilose) e o 5-metil-furfural (**MF**) (a partir da ramnose) em pequenas quantidades (Fig 5), posteriormente **F** e **MF** são separados por destilação. Para além de ser um produto economicamente viável no que diz respeito à sua produção e posterior comercialização, o furfural é um precursor de outros derivados furânicos e não furânicos [9, 26].

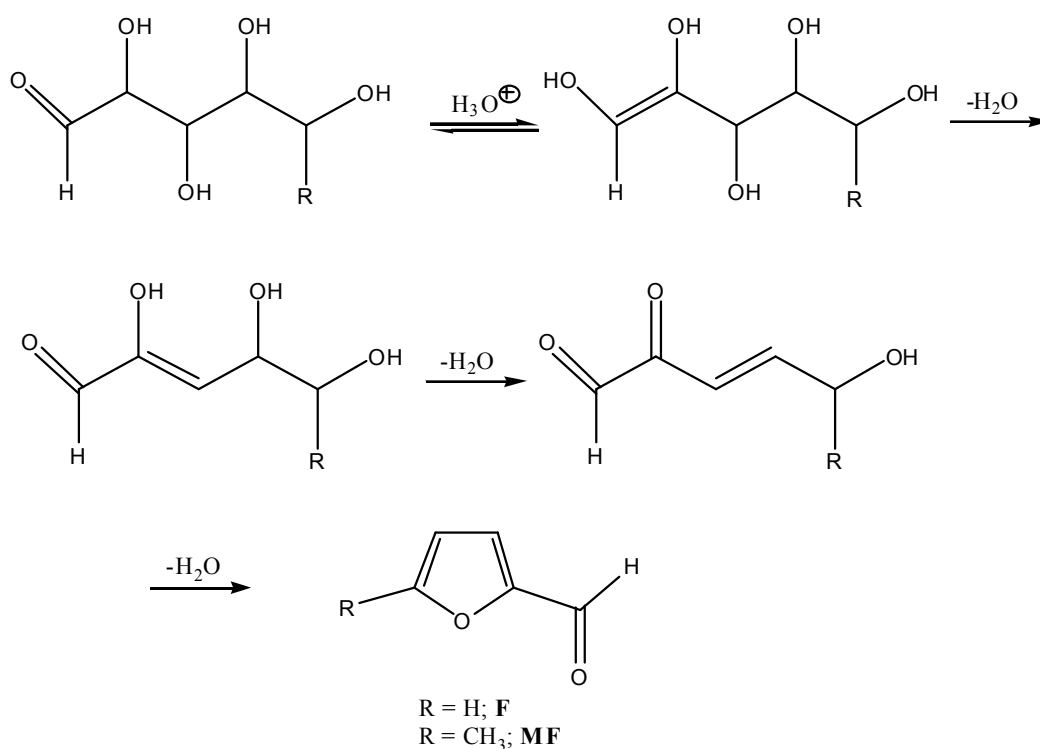


Fig 5: Produção de furfural a partir de polissacarídeos (Adaptado de [9])

Um dos derivados do furfural com maior relevância na indústria química é o álcool furfurílico (Fig 6), de facto cerca de 80 por cento da produção do furfural produzido mundialmente, é convertido por hidrogenação na presença de um catalisador, em álcool furfurílico que por sua vez encontra diversas aplicações na

indústria química (produção de resinas, produção de álcool Tetra-hidrofurfurílico, etc.). Outro composto derivado do furfural é o furano, este é obtido por descarboxilação catalítica do furfural e pode ser utilizado na optimização do índice de octanas para gasolina, a sua hidrogenação conduz á formação de Tetra-hidrofurano, um importante solvente utilizado á escala industrial.

Recentemente foi descoberto que o furfural quando tratado em conjunto com compostos derivados dos açúcares (HMF, álcool Tetra-hidrofurfurílico, etc.), forma moléculas do tipo (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>), alcanos que são usados na produção de combustíveis e pesticidas [8, 26].

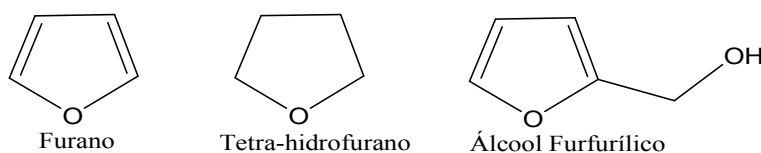


Fig 6: Derivados do Furfural

### 4.3 Produção de 5-Hidroximetilfurfural (HMF)

O HMF é obtido por desidratação de hexoses (maioritariamente glucose e fructose), em meio ácido. Este processo é bastante complexo pois, para além da reacção de desidratação ocorrem diversas reacções secundárias: nomeadamente isomerização, fragmentação e condensação levando nomeadamente a formação de ácido levulínico, influenciando fortemente a eficiência e rendimento do processo [8].

A obtenção de HMF é mais eficiente e selectiva quando se obtém a partir da fructose, do que a partir de glucose. Facto que se deve à maior facilidade que a fructose tem em ciclar formando o anel furânico, uma vez que o grupo carbonilo que se encontra na posição 2 reage com o grupo hidroxilo (5-OH) formando a fructofuranose (anel furânico). Por outro lado, a formação de anel furânico partindo da glucose implica a isomerização a fructose ou formação de compostos enólicos, passo que envolve a ocorrência de reacções secundárias (condensação) que contribuem para um decréscimo no rendimento de obtenção de HMF [29].

A reacção de desidratação de aldo e ceto hexoses em HMF (Fig 7) pode ocorrer seguindo duas vias possíveis através de açúcares (i) na forma aberta ou (ii) na forma de hemiacetal.

Na via (i) ocorre a desidratação da aldohexose na sua forma aberta com formação do enol correspondente que pós desidratação e rearranjo pode conduzir á formação de HMF. Na via (ii) a formação de HMF ocorre por desidratação de fructose que cicliza formando a fructofuranose.

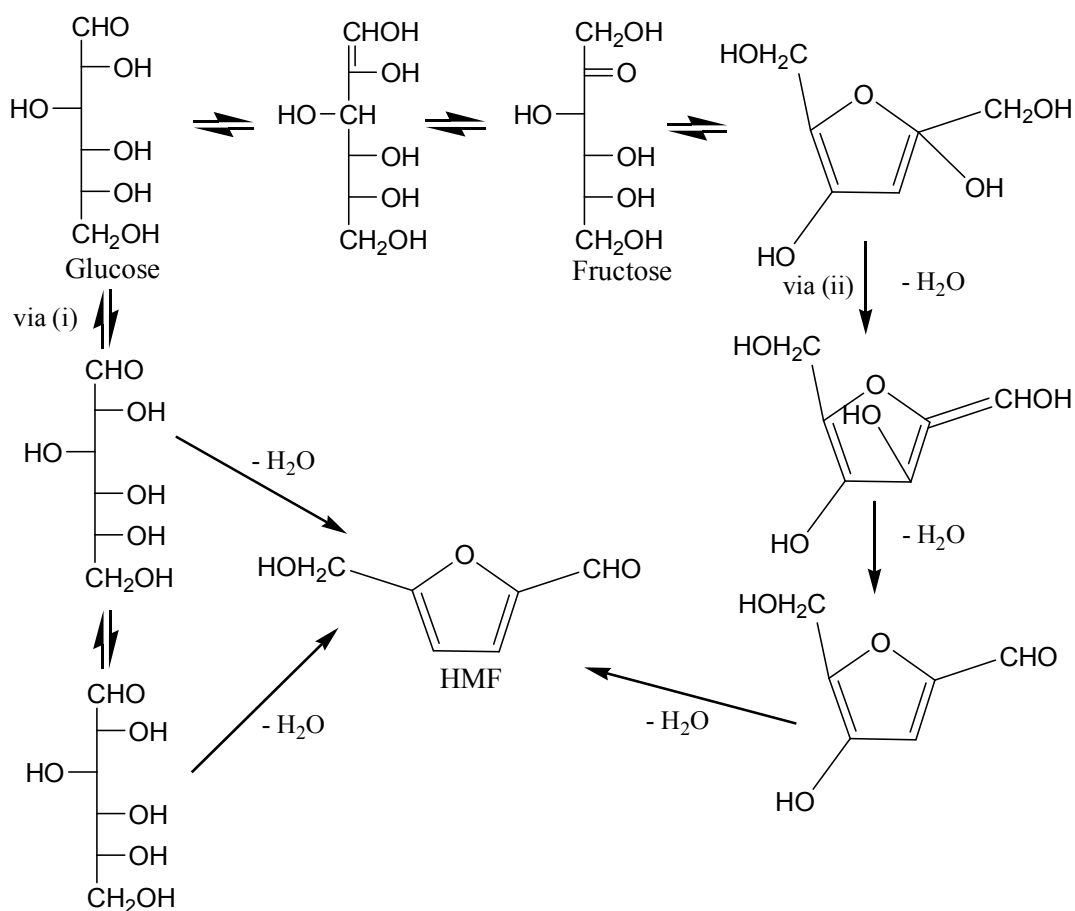


Fig 7: Vias possíveis para a desidratação de hexoses (Adaptado de [8, 30])

Sendo a glucose o monossacarídeo mais abundante e acessível, a sua utilização na produção de HMF seria a via mais indicada, no entanto e apesar da investigação realizada nesta área, até recentemente esta via apresentava baixos valores de rendimento e selectividade, quando comparados com os valores obtidos para a produção de HMF a partir da fructose [8].

No entanto em 2007 Zhang e colaboradores publicaram um trabalho onde sugerem a obtenção de HMF a partir da glucose, com rendimentos ( $\approx 70\%$ ) e índices de selectividade elevados, usando cloretos metálicos (por ex:  $\text{CrCl}_2$ ) como catalisadores em líquidos iónicos, ocorrendo a formação de HMF (Fig 8) [10].

Resultados semelhantes têm sido demonstrados por outras equipas, com recurso igualmente a líquidos iónicos em sistemas bifásicos, e catalisadores diversos [12, 31-33].

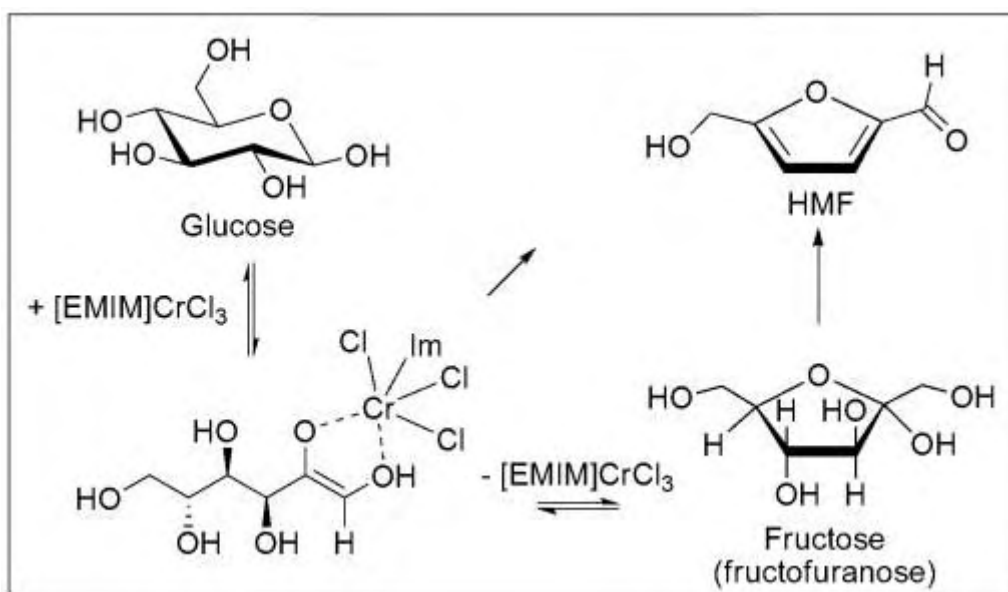


Fig 8: Isomerização da glucose em fructose, seguida de desidratação em HMF  
(Adaptado de [10])

Recentemente Raines e colaboradores publicaram um artigo onde, descrevem a obtenção de HMF directamente da biomassa lenho-celulósica e da celulose com rendimentos próximos de 48% e 54%, respectivamente. Estes rendimentos obtiveram-se utilizando cloretos metálicos (preferencialmente  $\text{CrCl}_2$  e  $\text{CrCl}_3$ ), líquidos iónicos  $[\text{EMIM}]\text{Cl}$  (anteriormente propostos por Zhang et al), em conjunto com *N,N*-dimetilacetamida (DMA) e haletos inorgânicos ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaBr}$ ) [10, 11]. Raines et al refere ainda no mesmo artigo, que para a obtenção de HMF, via isomerização da glucose e via desidratação da fructose, obtiveram-se valores de rendimentos nunca antes alcançados, cerca de 81% e 92%, respectivamente. Neste trabalho Raines e os seus colaboradores utilizaram DMA em combinação com haletos inorgânicos (por ex:

DMA-NaBr) e cloretos metálicos (por ex:  $\text{CrCl}_2$ ) para converter a glucose em HMF. No caso da fructose utilizaram apenas DMA-KI em meio ácido [11].

A redução do uso de líquidos iónicos (dispendiosos), os valores de rendimento obtidos assim como a obtenção de HMF directamente da biomassa lenho-celulósica são melhorias no processo de síntese de HMF relativamente ao artigo publicado por Zhang et al. Parece assim estar aberto o caminho para a produção em larga escala de HMF num futuro próximo, sendo no entanto necessário contornar algumas barreiras, como sejam a utilização de catalisadores perigosos do ponto de vista ambiental e o elevado preço dos líquidos iónicos utilizados nos estudos acima referidos.

### 4.3.1 Derivados do 5-Hidroximetilfurfural

Denominado por muitos como “o gigante adormecido”[34, 35], o HMF é considerado um composto químico versátil, este quando sujeito a diferentes tratamentos conduz á formação de vários derivados (Fig 9), dos quais se salientam os diácidos, dialdeídos, as diaminas, os diisocianatos e o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), muitos destes compostos, podem encontrar aplicações directas na produção de materiais poliméricos [4, 9, 36, 37]. Além disso, tem também sido referido o potencial deste composto como fonte de combustíveis nomeadamente do dimetilfurano (DMF), este quando comparado com o etanol tem maior densidade (cerca de 40%), tem um ponto de ebulição superior e não é solúvel em água. Recentemente várias estratégias tem vindo a ser desenvolvidas para a transformação de recursos da biomassa em combustíveis, tais como o DMF e assim reduzir a dependência dos recursos fósseis [3, 6, 38].

O interesse pelo HMF e derivados tem suscitado a publicação de diversos artigos indicando possíveis aplicações, nomeadamente na indústria dos polímeros. Gandini *et al* recentemente publicou um trabalho, onde refere que os derivados de HMF podem vir a representar uma nova geração de polímeros e copolímeros análogos aos da petroquímica tradicional, referindo a obtenção de poliésteres, poliamidas e poliuretanos[5].

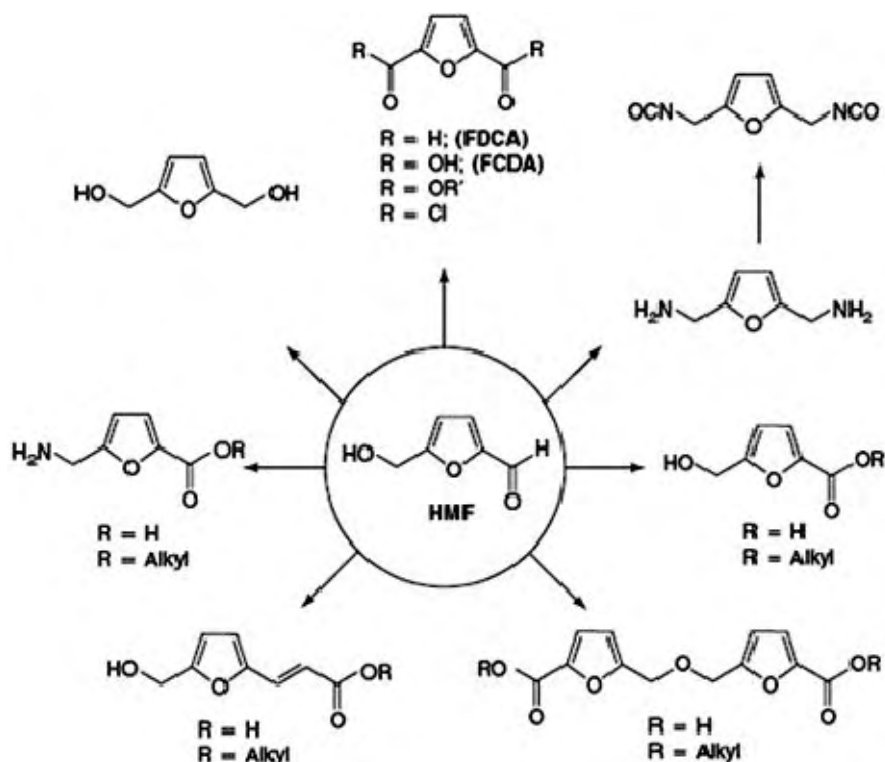


Fig 9: Derivados do 5-hidroximetilfurfural (Adaptado de [9])

Na Fig 9, apresentam-se uma série de compostos derivados do HMF, com potenciais aplicações na indústria química, nomeadamente na área dos polímeros, por conversão química do HMF. Tendo em conta a via/tratamento utilizado (oxidação, aminação redutiva, condensação aldólica, esterificação etc.), é possível a obtenção de cada um destes compostos.

Dos derivados de HMF atrás representados, destacam-se o ácido 2,5-furanodicarboxílico, o 2,5-bis(aminometil)furano e o 2,5-bis(hidroximetil)furano. Uma vez que para além do enorme potencial que apresentam na indústria de recursos renováveis, alguns deles encontram diversas aplicações na indústria química [9, 39].

#### 4.4 Obtenção do Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)

Inicialmente o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) foi produzido com baixo rendimento por oxidação a partir do furfural [29]. No entanto o HMF é o precursor mais óbvio para a obtenção de FDCA, de tal modo a pesquisa de vias alternativas de

oxidação do HMF (oxidação electroquímica, catalítica, *in situ*) para a produção de FDCA tem vindo a evoluir [8, 40-42].

Recentemente foi publicada uma via promissora para a produção de FDCA directamente da fructose, com a utilização de catalisadores metálicos (Co, Pt, Pd) com rendimentos da ordem dos 70% [43]. Contudo a obtenção de FDCA requer ainda muitas melhorias de processo para que a relação custo/rendimento, seja de tal forma satisfatória que se considere este composto como uma alternativa real a alguns dos precursores utilizados na petroquímica tradicional.

O FDCA é utilizado na indústria farmacêutica, devido ao facto do seu grupo éster apresentar características de produto anestésico com efeitos similares aos da cocaína e na medicina onde o seu carácter quelante ajuda na remoção de pedras nos rins [29]. Contudo é na área dos polímeros que o FDCA apresenta maior potencial uma vez que é apontado na literatura como o substituinte dos ácidos: tereftálico e isoftálico na produção de poliésteres, poliamidas e poliuretanos [9, 37]. A exemplo disso em diversos artigos refere-se a sua utilização em conjunto com diaminas aromáticas, para a síntese de poliamidas que exibem propriedades semelhantes às do Kevlar [5, 29]. Recentemente, como alternativa ao uso de recursos fósseis, nomeadamente ao uso do ácido tereftálico, utilizou-se o FDCA para a síntese do polímero análogo ao poli(1,4-tereftalato de etileno) (PET), o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), verificou-se que as características do polímero obtido são bastante semelhantes ao PET, contudo a utilização do ácido 2,5-furanodicarboxílico pode ser estendida à síntese de diversos poliésteres. Estes são alguns exemplos que realçam a importância do FDCA na indústria química do futuro, nomeadamente a indústria dos polímeros [4, 5, 9, 37, 44].

### 4.5 Outros monómeros

Para além do FDCA, são também usados neste trabalho diversos dióis, nomeadamente o 1,3-propanodiol (1,3-PDO) e o 1,2-propanodiol (1,2-PDO), sendo assim relevante referir ainda que brevemente as principais fontes e aplicações destes intermediários.

#### 4.5.1 1,3-Propanodiol (1,3-PDO)

O 1,3-PDO é utilizado na indústria química como intermediário na síntese de um vasto leque de compostos, desde cosméticos, compósitos, adesivos a anticongelantes, no entanto é na área dos polímeros que este apresenta maior relevância, sendo utilizado na síntese de poliésteres, poliuretanos e policarbonatos, este diol encontra como maior aplicação á escala industrial a produção de politrimetileno de tereftalato, correntemente designado pela sigla PTT, este polímero é comercialmente conhecido por Sorona (DuPont) e Corterra (Shell Chemical) [45, 46].

O 1,3-PDO pode ser obtido a partir da petroquímica tradicional por diversas vias (Fig 10) [46-48].

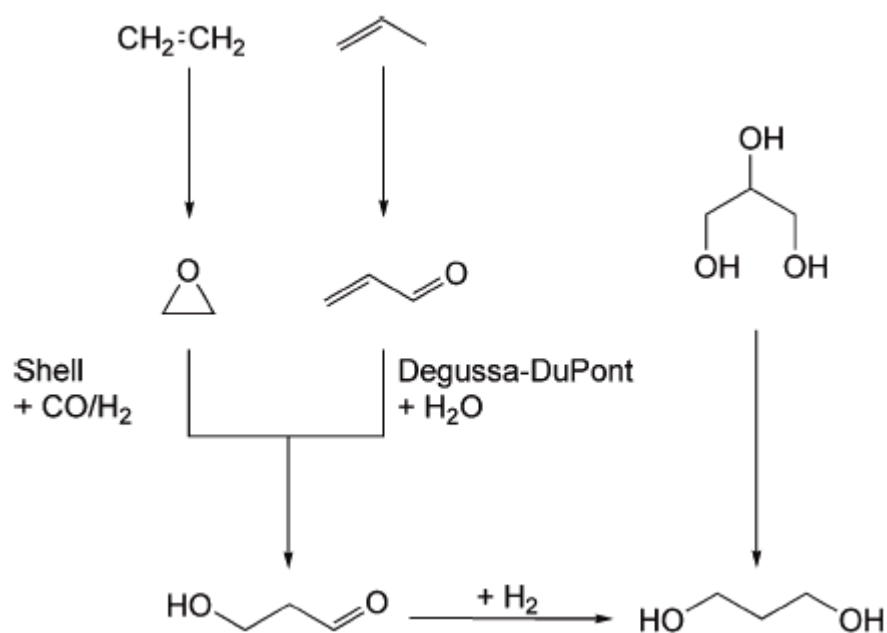


Fig 10: Diferentes vias para a obtenção de 1,3-propanodiol, a partir de etileno, propileno ou glicerol (Adaptado de [48])

Recentemente tem sido desenvolvido um intenso trabalho de pesquisa no sentido de encontrar vias para produzir o 1,3-PDO a partir de fontes renováveis, nomeadamente por fermentação anaeróbia do glicerol ou outros polióis derivados dos açúcares [45, 47, 49-52].



#### 4.5.2 1,2-Propanodiol (1,2-PDO)

O 1,2-PDO é um diol não tóxico que apresenta um vasto campo de aplicações, desde a sua utilização como intermediário na produção de poliésteres insaturados, este composto é usado como solvente industrial, anticongelante, na indústria alimentar, dos cosméticos e farmacêutica, sendo que é também um importante componente de fluidos para sistemas hidráulicos. Actualmente a produção mundial de 1,2-PDO é cerca de 2 milhões de toneladas por ano [50]. No presente o 1,2-PDO é produzido industrialmente através da hidrólise de óxido de propileno (Fig 11) [48].

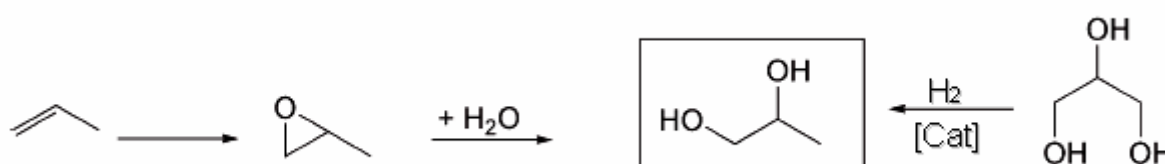


Fig 11: Obtenção de 1,2-PDO via oxidação do propileno e via tratamento do glicerol  
(Adaptado de [48])

Recentemente alguns dos maiores produtores de compostos químicos (Dow, Cargill, Archer Daniels Midland e Huntsman), anunciaram ter planos para a produção de 1,2-PDO a partir de recursos renováveis, nomeadamente do glicerol [48, 53]. O método para a produção de 1,2-PDO, a partir do glicerol, por hidrogenação utilizando um catalisador metálico é conhecido já a algum tempo (Fig 11), no entanto este processo tem ainda algumas limitações [48].

Ao longo da última década têm vindo a ser desenvolvidos esforços na obtenção de 1,2-PDO a partir do glicerol, o que originou diferentes métodos [49, 53-55], sendo que recentemente foi publicado um método onde se obtém 1,2-PDO com elevados valores de rendimento e selectividade, via hidrogenólise catalítica do glicerol, na fase vapor utilizando  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  como catalisadores [49]. Comparando com o método descrito no paragrafo anterior, este apresenta diversas melhorias sendo que a reacção ocorre em contínuo e sem a presença de solvente, minimizando os problemas no tratamento dos produtos da reacção e diminuindo os custos associados aos

processos de separação e extracção de solventes, a pressão utilizada durante a reacção tem um efeito positivo na selectividade de 1,2-PDO [55].

Desta forma a produção de 1,2-PDO á escala industrial a partir de recursos renováveis (glicerol, glucose), em alternativa á petroquímica tradicional, para além de ser uma via mais atractiva no que diz respeito á emissão de gases para a atmosfera, utilizar recursos renováveis, poderá também impulsionar a utilização deste diol num ramo mais abrangente de produtos, sendo que o preço do mesmo praticado comercialmente será um factor fundamental a ter em conta quando comparado com o 1,2-PDO obtido da petroquímica, para a sua utilização em novas aplicações. Preço que certamente dependerá do custo que o glicerol pode atingir futuramente no mercado.

## 5 Poliésteres

### 5.1 Evolução Histórica

Os primeiros poliésteres lineares, na história dos polímeros foram sintetizados por Carothers et al, em meados dos anos 30, posteriormente em 1941 Winfield, Dickson e os seus colaboradores descobriram o poli(1,4-tereftalato de etileno) (PET), descoberta que conduziu a síntese de diversos poliésteres aromáticos [56]. No entanto durante a segunda guerra mundial esta descoberta foi mantida em segredo e somente em 1947, começaram a surgir as primeiras publicações referentes aos poliésteres [57].

Após a segunda guerra mundial, verificou-se um enorme desenvolvimento científico e tecnológico, contribuindo para a produção industrial de um variado leque de poliésteres [58]. O PET e o poli(1,4-tereftalato de butileno) (PBT), são os dois poliésteres produzidos em maior escala nos últimos 50 anos [57]. O PET é usado na produção de fibras sintéticas, garrafas de plástico, como componente em materiais para a construção e outras aplicações. O PBT embora tenha entrado no mercado décadas depois do PET, (na década de 70) devido às suas aplicações na indústria automóvel, eléctrica e telecomunicações, a sua produção apresentou um rápido crescimento [59, 60]. No início da década de 90 surgiu no mercado o poli(1,4-tereftalato de propileno) (PTT), pelas mãos de 3 diferentes companhias: Shell, Dupont e Degussa [60, 61]. Embora a síntese inicial deste poliéster tenha ocorrido na década de 50, a comercialização do PTT deve-se ao facto de ter ocorrido um decréscimo substancial nos custos de produção do 1,3-PDO, tornando-o disponível a um preço competitivo relativamente ao 1,4-butanodiol ou o etilenoglicol [57, 62]. O PTT apresenta propriedades como rigidez, resistência e particularmente combina a resistência ao aquecimento característica do PET com a facilidade de processamento característica do PBT, e as suas fibras apresentam características semelhantes às do nylon [56].

Os poliésteres atrás mencionados têm como origem comum a petroquímica tradicional, no entanto devido ao aumento do custo do petróleo, às preocupações ambientais e ao facto de que os recursos da petroquímica são esgotáveis, existem actualmente estudos que visam a obtenção de poliésteres análogos utilizando apenas

recursos renováveis. A exemplo deste facto tem vindo a ser publicados diversos trabalhos [5, 9, 63] que referem a utilização de derivados furânicos na produção de polímeros análogos aos da petroquímica (PTT, PET, Kevlar), a exemplo disto recentemente foi publicado um artigo onde se descreve a síntese de um composto análogo ao PET, utilizando o ácido 2,5-furanodicarboxílico (derivado furânico) e etilenoglicol. [37] Embora existam poliésteres que actualmente se produzem apenas de fontes renováveis (PLA, PHAs), é esperado que no futuro o número e a variedade de poliésteres derivados de recursos renováveis aumente de forma a estreitar a relação polímeros/recursos fósseis o quanto possível [64].

### 5.2 Tipos de Polimerização

Actualmente existe uma teoria clássica que permite classificar as reacções de polimerização em dois grandes grupos: reacção de polimerização por etapas ou reacção de polimerização em cadeia. Esta classificação tem como base os trabalhos experimentais realizados por Carothers et al, e as contribuições teóricas de J. P. Flory [65, 66].

A primeira classificação de polímeros tendo em conta o método de síntese foi realizada por Carothers et al em meados de 1929, este classificou a preparação de polímeros em dois grandes grupos: polímeros de condensação e polímeros de adição. Onde polímeros de condensação são descritos como, polímeros que se obtêm por reacção entre monómeros, que possuem pelo menos dois grupos funcionais diferentes entre si e as unidades de repetição que constituem este tipo de polímeros são diferentes das unidades monoméricas de partida. A reacção de condensação é caracterizada pela eliminação de uma pequena molécula (água ou diol), como é o caso de poliésteres, que se obtêm através da reacção entre um ácido carboxílico e um diol. Enquanto polímeros de adição são constituídos nas suas unidades de repetição por uma fórmula molecular idêntica à do monómero que lhe dá origem. Os principais monómeros de adição são aqueles oriundos de monómeros vinílicos, sendo os monómeros induzidos a reagir entre si para formar polímeros através da conversão das ligações duplas em ligações saturadas. A reacção de polimerização ocorre sem qualquer perda na formação deste tipo de polímeros [66]. Com o estudo de novos

processos de polimerização, a classificação original proposta por Carothers et al tornou-se inadequada para certos casos. Por exemplo os poliuretanos, que são formados pela reacção de dióis com isocianatos, sem a eliminação de qualquer molécula. Usando a classificação original de Carothers, os poliuretanos seriam classificados como polímeros de adição, uma vez que a unidade repetitiva do polímero tem a mesma composição que a dos monómeros[67]. Foi então que em 1953 a classificação de Carothers sofreu uma ligeira modificação. J. P. Flory que tendo em conta o mecanismo da reacção de polimerização propôs que fossem agrupadas em polimerização por etapas e polimerização em cadeia [65]. Na polimerização em etapas, o monómero é consumido rapidamente no início da reacção, a massa molecular média aumenta ao longo do tempo e as cadeias vão crescendo até encontrarem uma impureza ou até se esgotar um dos grupos funcionais. Na polimerização em cadeia o mecanismo da reacção é caracterizado por 3 passos distintos: Iniciação, propagação e terminação, neste tipo de polimerização o monómero é consumido uniformemente durante a reacção e nunca se consome totalmente, o crescimento da cadeia só se dá no centro activo e a massa molecular varia pouco com o tempo da reacção [66].

Polimerizações de adição são típicas reacções em cadeia, sendo assim incluídas nesta classe e polimerizações de condensação bem como reacções de formação de poliuretanos são incluídas na classe de polimerizações em etapa [57].

### 5.3 Síntese de poliésteres

A síntese tradicional de poliésteres ocorre seguindo duas vias: transesterificação do éster dimetílico com diol formando um diéster (monómero) e oligómeros, seguida da reacção de policondensação formando o polímero; ou por esterificação directa do diácido com diol, seguida da reacção de policondensação (Fig 12) [57].

A reacção de transesterificação ocorre a temperatura elevada (170-210 °C) na presença de um catalisador, utiliza-se uma mistura de éster dimetílico e de diol que se pretende adicionar, durante esta reacção liberta-se o diol correspondente e assim que já não ocorrer destilação de diol a reacção de síntese de monómero (1 passo) estará concluída.

No caso da produção de monómero através de uma esterificação de Fischer, utiliza-se um diácido numa mistura com diol, na presença de um ácido mineral como catalisador a temperatura elevada. Como produto da reacção forma-se o monómero correspondente e liberta-se água como produto secundário da reacção. [57].

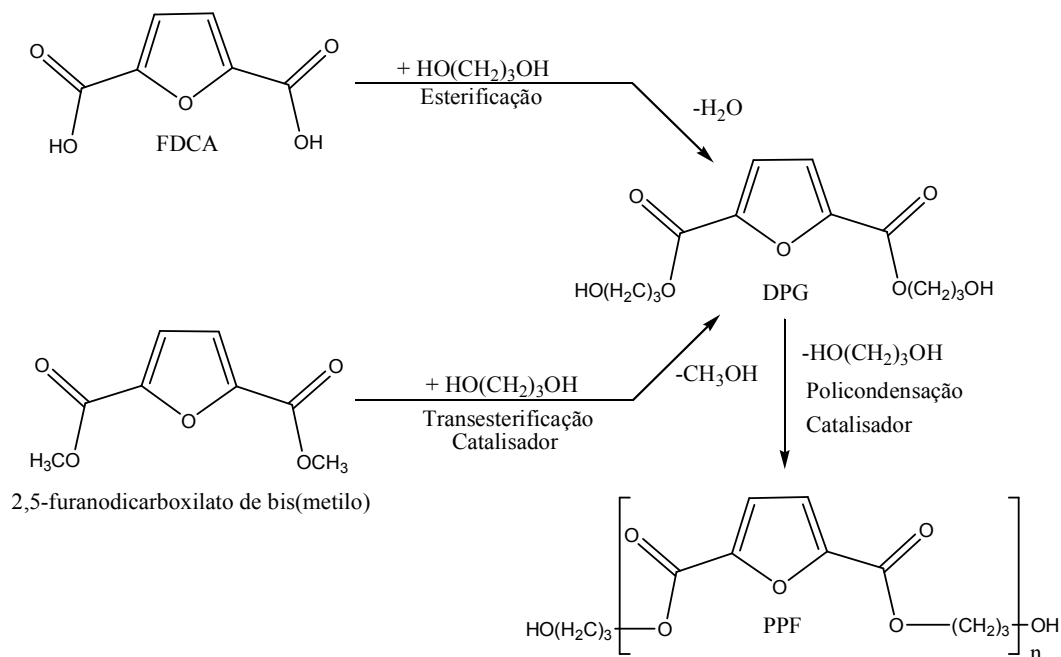


Fig 12: Exemplo de reacções que podem ocorrer na síntese de poliésteres (Adaptado de [57]).

Uma vez sintetizado o monómero, quer via transesterificação ou via esterificação de Fischer, o tratamento do mesmo para a síntese de polímero ocorre de igual forma em ambos os casos. Posteriormente realiza-se a reacção de policondensação, utilizando um catalisador metálico, com o aumento da temperatura e a baixa pressão, as moléculas de monómero reagem entre si libertando o diol correspondente conduzindo á formação de cadeias que consequentemente levam á formação do polímero [57, 58, 65].

## II. Parte Experimental

### 6 Reagentes e equipamentos

Todos os solventes e reagentes usados, á excepção do ácido 2,5-furanodicarboxílico, são comerciais e foram utilizados directamente do frasco sem purificação prévia. O ácido 2,5-furanodicarboxílico foi cedido por outra Instituição Universitária e utilizado directamente do frasco sem purificação prévia. Como solventes usou-se: acetona, clorofórmio, ácido trifluoroacético, metanol, hexafluoroisopropanol e tetracloreto. Como reagentes para além do FDCA utilizaram-se 3 dióis alifáticos, o etilenoglicol, 1,3-propanodiol e 1,2-propanodiol. Como reagente usou-se ainda o monómero comercial precursor do poliéster PET, o 1,4-tereftalato de bis (hidroxietilo) (BHET).

Os espectros de infravermelho (FTIR-ATR) foram adquiridos na gama 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , para cada amostra com 8  $\text{cm}^{-1}$  de resolução e 256 *scans*, utilizando como equipamento o espectrofotómetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo (Mattson 7000) equipado com uma célula de ATR, (acessório que permite medir a reflectância total atenuada).

Os termogramas de DSC (Calorimetria Diferencial de Varrimento) foram obtidos, recorrendo a um calorímetro DSC-50 da marca Shimadzu, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, num intervalo 25-280°C variando consoante a amostra em estudo, sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Pesaram-se 4-8mg de cada amostra, e após o primeiro aquecimento realizou-se têmpera em azoto líquido para posterior análise DSC mantendo as condições seguidas durante o primeiro varrimento.

As análises de TGA (Análise Termogravimétrica) foram realizadas num equipamento Shimadzu TGA-50, com uma velocidade de aquecimento 10°C/min no intervalo de 25-700°C sob atmosfera de azoto usando 7-10mg de amostra.

Os difractogramas de raios-X foram obtidos recorrendo ao uso de um difractómetro (Philips X'Pert MPD).

Os resultados de Análise elementar (C, H) foram obtidos recorrendo a um analisador (Leco CHNS-932) existente no departamento de química da Universidade de Aveiro.

Os resultados de Análise elementar (C, H, O, F) foram obtidos recorrendo a um analisador em França no Centre National De La Recherche Scientifique (CNRS) de Lyon.

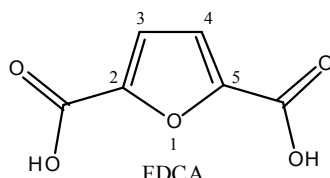
Os espectros de RMN de  $H^1$  e de  $C^{13}$  foram obtidos no espectrómetro de ressonância magnética nuclear (Bruker DRX 300). Os compostos foram preparados para análise usando solventes diferentes consoante o composto (TFA, tetracloroetano- $d_2$ , acetona- $d_6$ , metanol- $d_4$  ou clorofórmio- $d_1$ , etc), utilizando TMS como referência interna.



## 7 Procedimentos de síntese e dados espectroscópicos

### 7.1 Reagentes de Partida

#### 7.1.1 Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)

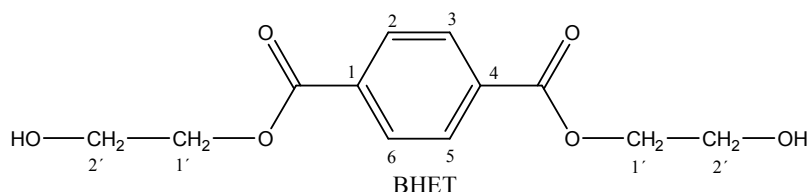


**RMN  $^1\text{H}$ :** (metanol- $d_4$ , ppm)  $\delta=7,26$  (s, 2H, H-3 e H-4).

**RMN  $^{13}\text{C}$ :** (metanol- $d_4$ , ppm)  $\delta=160,8$  (2- $\text{CO}$ , 5- $\text{CO}$ ); 148,7 (C-2 e C-5); 119,4 (C-3 e C-4).

**FTIR-ATR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3124, furano  $\nu=\text{CH}$ ; 1662, ácido  $\nu\text{C}=\text{O}$ ; 1268, éster  $\nu\text{C}-\text{O}$ ; 1569, furano  $\nu\text{C}=\text{C}$ ; 1037, respiração do anel; 960, 840 e 759 associação de bandas características de anel 2,5-disubstituído.

#### 7.1.2 1,4-tereftalato de bis(hidroxietilo) (BHET)



**RMN  $^1\text{H}$ :** (acetona- $d_6$ , ppm)  $\delta=8,16$  (s, 4H, H-2,3,5,6); 4.42 (t, 4H,  $J$  4,84 Hz, H-1'); 3.89 (t, 4H,  $J$  4,84 Hz, H-2').

**RMN  $^{13}\text{C}$ :** (acetona- $d_6$ , ppm)  $\delta=166,1$  (1-CO, 4-CO); 135,0 (C-1,4); 130,3 (C-2,3 e C-5,6); 67,8 (C-1'); 60,7 (C-2').

**FTIR-ATR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3434,  $\nu\text{OH}$ ; 2960,  $\nu\text{CH}_2$ ; 1712, éster  $\nu\text{C}=\text{O}$ ; 1264, éster  $\nu\text{C}-\text{O}$ ; 1502, anel aromático  $\nu\text{C}=\text{C}$ ; 1454, 1408 alongamentos característicos de ligações de carbono aromático; 1018, respiração do anel; 724 banda característica de anel aromático "para"-substituído.

## 7.2 Síntese de monómeros do tipo 2,5-furanodicarboxilatos de bis(hidroxiálquilo)

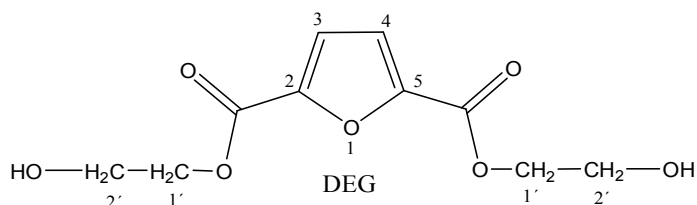
Os monómeros do tipo 2,5-furanodicarboxilato de bis(hidroxiálquilo) foram sintetizados por esterificação de Fischer. Colocaram-se 5-10g de FDCA num balão de fundo redondo, adicionando-se de seguida o diol pretendido ( $\approx 27$  eq), e 40-45ml (0,8 mol) de HCl concentrado e a reacção levada a cabo a 90°C com agitação durante 6 ou 12 h.

De seguida a mistura reaccional foi neutralizada com uma solução de NaOH dissolvido no diol correspondente. Posteriormente o excesso de diol foi removido sob vácuo da mistura reaccional, concluída a remoção de diol, o diéster pretendido foi isolado por extracção líquido-líquido com acetona (DEG) diclorometano (DPG/ DTG).

Os cálculos das quantidades de reagentes a utilizar foram baseados em procedimentos descritos na bibliografia [57, 68].

### 7.2.1 Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de bis(hidroxiétilo) (DEG)

A síntese do monómero (DEG) seguiu os passos do procedimento geral da síntese de monómeros, anteriormente descrito, sendo que se utilizou FDCA (10 g; 0,0640 mol) e etilenoglicol em excesso (270,2 g; 4,356 mol). A reacção ocorreu a temperatura de 90°C durante 12 horas. Após remoção do excesso de diol na bomba de vácuo a mistura reaccional foi dissolvida em acetona, o que levou à formação de duas fracções, uma solúvel em acetona e outra insolúvel, sendo o monómero di-substituído recolhido na fracção solúvel em acetona. Desta forma após filtração, DEG obteve-se por evaporação da acetona no evaporador rotativo.



#### 2,5-furanodicarboxilato de bis(hidroxiétilo) (DEG):

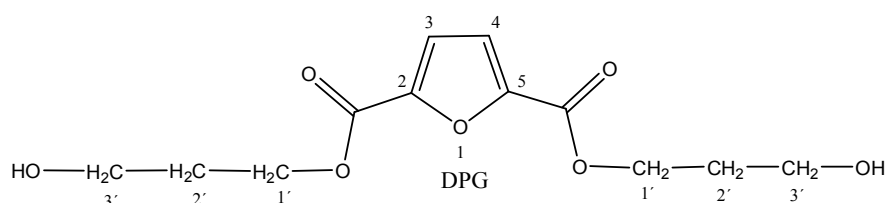
**RMN  $^1\text{H}$ :** (acetona- $d_6$ , ppm)  $\delta=7,26$  (s, 2H, H-3 e H-4); 4.40 (t, 4H,  $J$  4,84 Hz, H-1'); 3.85 (t, 4H,  $J$  4,84 Hz, H-2')

**RMN  $^{13}\text{C}$ :** (acetona- $\text{d}_6$ , ppm)  $\delta=158,5$  (2- $\text{CO}$ , 5- $\text{CO}$ ); 147,7 (C-2 e C-5); 119,3 (C-3 e C-4); 67,7 (C-1'); 60,5 (C-2').

**FTIR-ATR** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3363,  $\nu\text{OH}$ ; 3120, furano  $\nu=\text{CH}$ ; 2952 e 2869,  $\nu\text{CH}_2$ ; 1718, éster  $\nu\text{C}=\text{O}$ ; 1274, éster  $\nu\text{C}-\text{O}$ ; 1574, furano  $\nu\text{C}=\text{C}$ ; 1014, respiração do anel; 963, 857 e 762 associação de bandas características de anel 2,5-disubstituído.

### 7.2.2 Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de bis(3-hidroxipropilo) (DPG)

Para a síntese do monômero DPG utilizaram-se como reagentes, FDCA (5 g; 0,0320 mol) e 1,3-propanodiol (42,56 g; 0,559 mol), e seguiu-se o procedimento geral.



#### 2,5-furanodicarboxilato de bis(3-hidroxipropilo) (DPG):

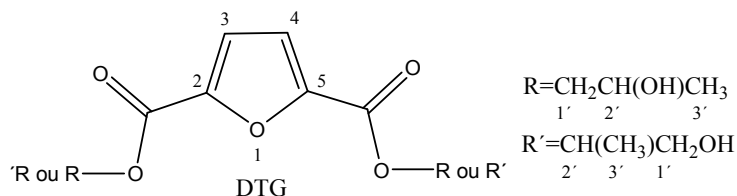
**RMN  $^1\text{H}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta=7,26$  (s, 2H, H-3 e H-4); 4,48 (t, 4H,  $J$  6,1 Hz, H-1'); 3,76 (t, 4H,  $J$  6,1 Hz, H-3'); 1,99 (t,  $J$  6,1 Hz, 4H, H-2').

**RMN  $^{13}\text{C}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta=158,2$  (5-CO, 2-CO); 146,6 (C-2 e C-5); 118,5 (C-3 e C-4); 62,6 (C-1'); 58,9 (C-3'); 33,9 (C-2').

**FTIR-ATR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3288,  $\nu\text{OH}$ ; 3119, furano  $\nu=\text{CH}$ ; 2930 e 2873,  $\nu\text{CH}_2$ ; 1725, éster  $\nu\text{C}=\text{O}$ ; 1279, éster  $\nu\text{C}-\text{O}$ ; 1573, furano  $\nu\text{C}=\text{C}$ ; 1037, respiração do anel 960, 855 e 771 associação de bandas características de anel 2,5-disubstituído.

### 7.2.3 Síntese de 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxipropilo) (DTG)

Para a síntese do monômero DTG utilizaram-se como reagentes, FDCA (5 g; 0,0320 mol) e 1,2-propanodiol (41,44 g; 0,5450 mol), e seguiu-se o procedimento geral.



### 2,5-furanodicarboxilato de bis(2-hidroxipropilo) (DTG):

Dado que é obtida uma mistura de 3 isómeros que não foram separados, não se apresenta aqui a atribuição inequívoca dos respectivos espectros de RMN.

**FTIR-ATR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3513,  $\nu\text{OH}$ ; 3120, furano  $\nu=\text{CH}$ ; 2977 e 2942,  $\nu\text{CH}_2$ ; 1708, éster  $\nu\text{C}=\text{O}$ ; 1272, éster  $\nu\text{C}-\text{O}$ ; 1577, furano  $\nu\text{C}=\text{C}$ ; 1049, respiração do anel; 960, 833 e 763 associação de bandas características de anel 2,5-disubstituído.

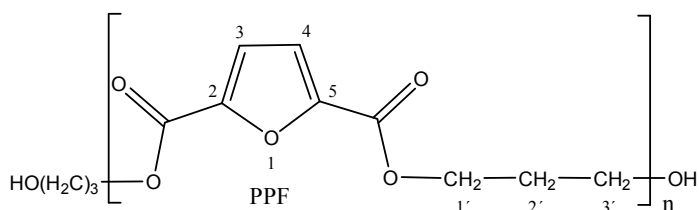
## 7.3 Síntese de poliésteres e copoliésteres do ácido 2,5-furanodicarboxílico

A síntese de poliésteres teve por base uma reacção de politransesterificação, usando como unidade precursora o monómero correspondente ao poliéster que se pretende sintetizar e como catalisador óxido de antimónio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). A reacção de politransesterificação teve lugar sob vácuo e em agitação constante com um aumento progressivo da temperatura, desde 50 até 215°C durante 4 a 6 horas, o diol libertado foi recolhido numa “trap” submersa em azoto líquido. Concluída a reacção, o polímero obtido foi dissolvido (em ácido trifluoroacético, tetracloreto ou hexafluoroisopropanol) e de seguida precipitado vertendo (gota a gota), a solução anterior sobre metanol, o resíduo obtido foi isolado por filtração e seco na estufa a 40°C.

O procedimento seguido para a realização deste tipo de síntese, assim como os cálculos efectuados, foram realizados tendo em conta a bibliografia [57, 68]

### 7.3.1 Síntese de Poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno) (PPF)

Na síntese do PPF utilizou-se como unidade precursora, DPG (2,13 g; 0,00783 mol) e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $3,6 \times 10^{-5}$  mol), como catalisador.



**Poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno) (PPF):**

**Tg**≈55°C; **Tc** ≈133°C; **Tf**≈ 174°C; **Td**≈389°C

**RMN <sup>1</sup>H:** (tetracloroetano-d<sub>2</sub>, ppm) δ=7,23 (s, 2H, H-3 e H-4); 4,49 (t, 4H, *J* 6,1 Hz, H-1' e H-3'); 2,26 (q, 2H, *J* 6,1 Hz, H-2').

**RMN <sup>13</sup>C:** (tetracloroetano-d<sub>2</sub>, ppm) δ=158,3 (5-CO, 2-CO); 146,9 (C-2e C-5); 119,3 (C-3 e C-4); 62,6 (C-1',C-3'); 28,4(C-2').

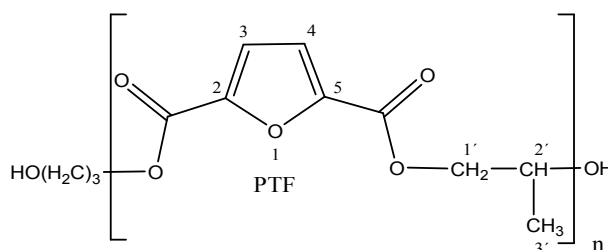
**FTIR-ATR** (cm<sup>-1</sup>): 3119, furano ν=CH; 2968 e 2906, νCH<sub>2</sub>; 1715, éster νC=O; 1267, éster νC-O; 1576, furano νC=C; 1024, respiração do anel; 966, 825 e 763 associação de bandas características de anel 2,5-disubstituído.

**Análise elementar (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>:** Calculado (C 55.5%, H 4.1%); Obtido (C 53.21%, H 3,4 %)

**Difração de raios-X:** 2θ=11,0; 16,4; 22,5 e 27,8°.

**7.3.2 Síntese de Poli(2,5-furanodicarboxilato de isopropileno) (PTF)**

Na síntese do PTF, utilizou-se como unidade precursora o DTG (5,0 g; 0,01836 mol) e Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9,18 × 10<sup>-5</sup> mol), como catalisador.



**Poli(2,5-furanodicarboxilato de isopropileno) (PTF):**

**Tg**≈70°C; **Td**≈379.5°C

**RMN <sup>1</sup>H:** (acetona-d<sub>6</sub>, ppm) δ=7,29 (s, 2H, H-3, H-4); 5,47 (s, 1H, H-2'); 4,53 (m, 2H, H-1'); 1,44 (d, 3H, *J* 5,8 Hz H-3').

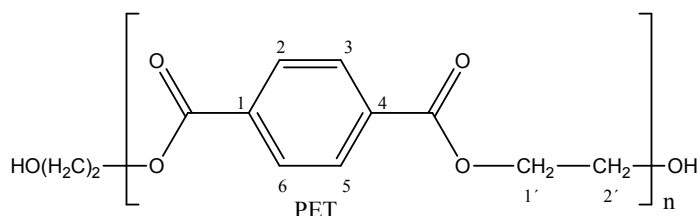
**RMN <sup>13</sup>C:** (acetona-d<sub>6</sub>, ppm) δ=157,8 (5-CO, 2-CO); 147,5 (C-2e C-5); 119,6 (C-3 e C-4); 70,5 (C-2'); 67,2 (C-1'); 16,4(C-3').

**FTIR-ATR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3127, furano  $\nu=\text{CH}$ ; 2983 e 2925,  $\nu\text{CH}_2$ ; 1715, éster  $\nu\text{C}=\text{O}$ ; 1264, éster  $\nu\text{C}-\text{O}$ ; 1578, furano  $\nu\text{C}=\text{C}$ ; 1017, respiração do anel; 966, 825 e 760 associação de bandas características de anel 2,5-disubstituído.

**Análise elementar** ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$ )<sub>n</sub>: Calculado (C 55,5%, H 4,1%); Obtido (C 54,7%, H 4,2%)

### 7.3.3 Síntese de Poli(1,4-tereftalato de etileno) (PET)

Na síntese do PET utilizou-se como unidade precursora o monómero BHET (3,0 g; 0,01178 mol) e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $5,8 \times 10^{-5}$  mol), como catalisador.



#### Poli(1,4-tereftalato de etileno) (PET):

$T_g \approx 75^\circ\text{C}$ ;  $T_d \approx 450^\circ\text{C}$ ;  $T_c \approx 135\text{-}145^\circ\text{C}$ ;  $T_f \approx 245\text{-}255^\circ\text{C}$

**RMN  $^1\text{H}$ :** (hexafluoroisopropanol- $\text{d}_2$ , ppm)  $\delta = 8,15$  (s, 4H, H-2,3,6,5); 4.73 (d, 4H, H-1' e H-2').

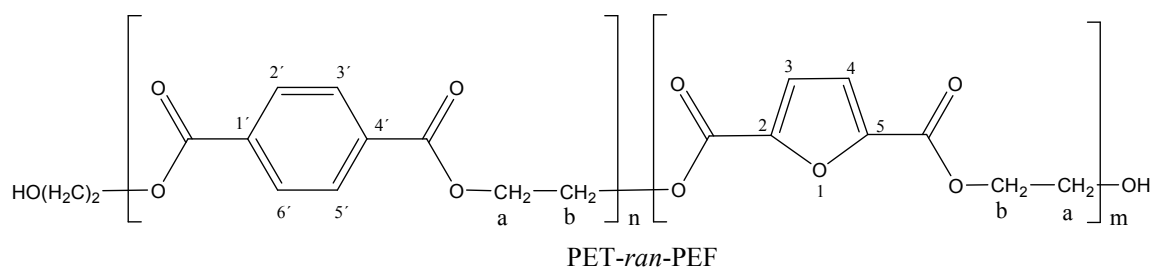
**RMN  $^{13}\text{C}$ :** (hexafluoroisopropanol- $\text{d}_2$ , ppm)  $\delta = 169,0$  (1-CO, 4-CO); 134,2 (C-1 e C-4); 130,5 (C-2, C-3 e C-5, C-6); 64,2 (C-2' e C-1').

**FTIR-ATR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2965,  $\nu\text{CH}_2$ ; 1717, éster  $\nu\text{C=O}$ ; 1254, éster  $\nu\text{C-O}$ ; 1578, anel aromático  $\nu\text{C=C}$ ; 1449, 1505 alongamentos característicos de ligações de carbono aromático; 1020, respiração do anel; 727 banda característica de anel aromático "para"-substituído.

**Difracção de raios-X:**  $2\theta = 17,6$ ; 22,9; 26,3.

### 7.3.4 Síntese de Poli(1,4-tereftalato de etileno-*ran*-2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PET-*ran*-PEF)

Para realizar a síntese deste copolímero o procedimento utilizado foi bastante semelhante ao seguido para a síntese de homopolímeros anteriormente descrito. A particularidade da síntese de copolímeros neste trabalho, em relação à de homopolímeros, está relacionada com o facto de que em vez de existir apenas um monómero como unidade precursora da cadeia do polímero a sintetizar, existem dois monómeros. Desta forma para realizar a reacção de copolimerização utilizou-se uma mistura de dois monómeros (DEG e BHET) em quantidades equimolares (0,0170 mol) usando como catalisador óxido de antimónio III ( $8,5 \times 10^{-5}$  mol).



**Poli(1,4-tereftalato de etileno-*ran*-2,5-furanodicarboxilato de etileno)**

**T<sub>g</sub>≈79°C; T<sub>d</sub>≈437°C**

**RMN <sup>1</sup>H:** (tetracloroetano-d<sub>2</sub>, ppm) δ=8,09 (s, 4H, H-5', H-6', H-2' e H-3'); 7,23 (s, 2H, H-3 e H-4); 4,65 (d, 4H, J 9,6Hz, H-a, H-b).

**RMN <sup>13</sup>C:** (tetracloroetano-d<sub>2</sub>, ppm) δ=165,3 (4'-CO, 1'-CO); 157,5 (2-CO, 5-CO); 146,2 (C-2, C-5); 133,5 (C-1', C-4'); 129,6 (C-2', C-3', C-5', C-6'); 119,1 (C-3, C-4); 62,9 (C-a, C-b).

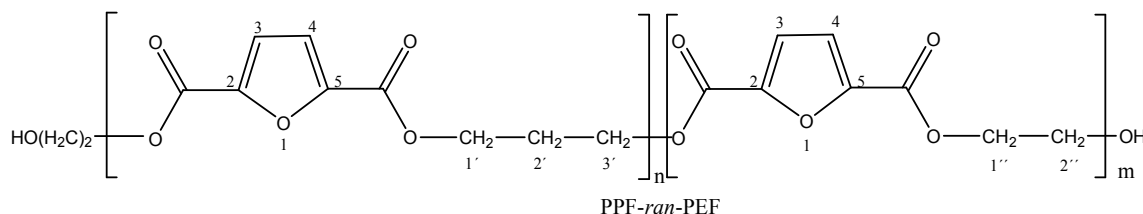
**FTIR-ATR** (cm<sup>-1</sup>): 3113, furano ν=CH; 2995 e 2961, νCH<sub>2</sub>; 1713, éster νC=O; 1256, éster νC-O; 1579, furano νC=C; 962, 826 e 762 associação de bandas características de anel 2,5-disubstituído; anel aromático C=C; 1507 e 1448; 726 banda característica de anel aromático para disubstituído.

**Análise elementar (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>)<sub>n</sub>:** Calculado (C 57,6%, H 3,8%); Obtido (C 55,2%, H 4,06%)



### 7.3.5 Síntese de Poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno-*ran*-2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PPF-*ran*-PEF)

Na síntese de PPF-*ran*-PEF utilizou-se uma mistura de dois monómeros (DEG e DPG), em quantidades equimolares e  $3,2 \times 10^{-5}$  mol de catalisador ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ).



#### Poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno-*ran*-2,5-furanodicarboxilato de etileno)

**T<sub>g</sub>**  $\approx 66^\circ\text{C}$ ; **T<sub>f1</sub>**  $\approx 96^\circ\text{C}$ ; **T<sub>f2</sub>**  $\approx 124^\circ\text{C}$ ; **T<sub>d</sub>**  $\approx 413^\circ\text{C}$

**RMN <sup>1</sup>H:** ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta=7,24$  (s, 4H, H-3 e H-4); 4,67 (s, 4H, H-1'' e H-2''); 4,49 (t, 4H, *J* 5,4 Hz, H-1' e H-3'); 2,26 (m, 2H, *J* 5,4 Hz, H-2').

**RMN <sup>13</sup>C:** ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta=158,2$  (5-CO, 2-CO); 147,0 (C-2e C-5); 119,5 (C-3 e C-4); 63,5 (C-1'' e C-2''); 62,7 (C-1' e C-3'); 28,4(C-2').

**FTIR-ATR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3121, furano  $\nu=\text{CH}$ ; 2965 e 2903,  $\nu\text{CH}_2$ ; 1720, éster  $\nu\text{C}=\text{O}$ ; 1269, éster  $\nu\text{C}-\text{O}$ ; 1578, furano  $\nu\text{C}=\text{C}$ ; 1024, respiração do anel; 967, 826 e 764 associação de bandas características de anel 2,5 –disubstituído.

**Análise elementar (C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub>)<sub>n</sub>:** Calculado (C 54,3%, H 3,7%); Obtido (C 54,5%, H 4,02 %).

### 7.4 Reacção de derivatização de polímeros e copolímeros com Cloreto de Pentafluorobenzoílo (CLPFBZ)

O procedimento seguido para realizar esta reacção foi o mesmo para todos os polímeros e copolímeros. Desta forma como exemplo descreve-se no parágrafo seguinte o procedimento para realizar a derivatização de PPF. No entanto para uma melhor compreensão da reacção no capítulo de tratamento e discussão de resultados exemplifica-se globalmente a reacção (Fig 22).

Colocou-se num balão PPF (0,25 g; 0,0116 mol), cloreto de pentafluorobenzoílo (35  $\mu\text{l}$ ) e piridina (52 mg), e mantendo-se a reacção sob agitação constante à temperatura ambiente. Uma vez concluída a reacção, a solução anterior é vertida sobre metanol,

após ser vertida toda a solução, neutraliza-se o meio adicionando trietilamina até pH neutro e deixa-se repousar.

O resíduo obtido isolado por filtração, é lavado várias vezes com metanol e coloca-se na estufa a 40°C.

Dados recolhidos da análise elementar (C, H, O, F) para cada um dos compostos pós derivatização com CLPFBZ:

Composição elementar de  $C_{26}H_{14}O_{10}F_{10}$  (PPF-RD); obtido: C 54,8%; H 4,17%; O 40,4%; F 0,34%.

Composição elementar de  $C_{26}H_{14}O_{10}F_{10}$  (PTF-RD); obtido: C 54,8%; H 4,07%; O 39,56%; F 0,51%.

Composição elementar de  $C_{34}H_{20}O_{14}F_{10}$  (PPF-co-PEF-RD); obtido: C 53,9%; H 4,02%; O 39,65%; F 0,2%.

### III. Discussão de Resultados

## 8 Caracterização do FDCA e monómeros sintetizados

### 8.1 Caracterização do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)

#### 8.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

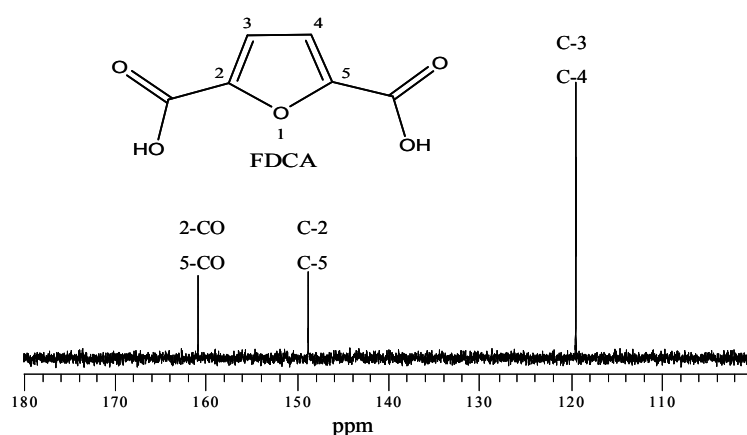
Sendo o FDCA, um dos principais reagentes a utilizar ao longo do trabalho experimental, a sua pré-caracterização é da máxima importância. A análise do ácido 2,5-furanodicarboxílico por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, permite identificar a presença de bandas características deste composto [69]. Na Tabela 1 estão descritos os valores de frequência a que surgem algumas das bandas mais relevantes identificadas no espectro FTIR-ATR do FDCA. Estas atribuições foram realizadas com base no estudo de estruturas semelhantes e recorrendo à bibliografia [69, 70]

Tabela 1: Principais bandas do espectro de FTIR-ATR do FDCA

FTIR-ATR	$\nu(\text{cm}^{-1})$
Grupo ácido (C=O; C-O)	1662; 1268
Anel furânico =CH; C=C	3124; 1569
Respiração do anel	1037
Anel 2,5-disubstituído	960; 840; 759
CH, CHO	2865

8.1.2 Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )Tabela 2: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ), obtidos para o FDCA.

	$^1\text{H}$ $\delta$	$^{13}\text{C}$ $\delta$
2, 5	—	148,7
3, 4	7,26 (s)	119,4
2,5- <u>CO</u>	—	160,8

Fig 13: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do ácido 2,5-furanodicarboxílico.

Os espectros de RMN obtidos para o FDCA permitem a confirmação da estrutura proposta. A atribuição das respectivas ressonâncias (Tabela 2), foi feita com base na literatura [70, 71].

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Fig 13) procedeu-se à atribuição de sinais, observando-se;

- o sinal que surge a maior desvio químico ( $\delta$  160,8 ppm), é atribuído às ressonâncias dos carbonos 2,5-CO, uma vez que os valores de desvio químico, são característicos de carbonos carboxílicos;

- o sinal que surge a 148,7 ppm foi atribuído às ressonâncias dos carbonos C-2,5, uma vez que surge a valores característicos de carbono pertencente anel furânico 2,5-di-substituído;

- o sinal mais protegido a 119,4 ppm foi atribuído às ressonâncias dos carbonos C-3,4, uma vez que apresenta valores de desvio químico característico de carbono de anel furânico.

Relativamente ao RMN de  $^1\text{H}$  obtido, este apresenta apenas um sinal na forma de singuleto que surge a  $\delta$  7,26 ppm, relativo à ressonância dos prótons H-3,4.

As atribuições dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram realizadas tendo como base o estudo de estruturas semelhantes, a caracterização prévia do composto e recorrendo à literatura [70, 71].

## 8.2 Caracterização dos diésteres do tipo 2,5-furanodicarboxilatos de bis(hidroxiálquilo) sintetizados.

A reacção que conduz á formação dos 2,5-furanodicarboxilatos de bis(hidroxiálquilo) é uma esterificação de Fischer, catalisada por um ácido mineral a temperatura elevada. Na (Fig 14), apresenta-se um esquema que descreve a síntese do 2,5-furanodicarboxilato de bis(hidroxietilo) (DEG).

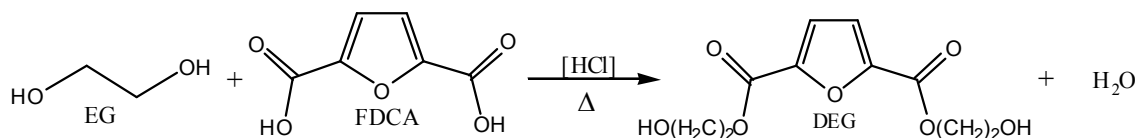


Fig 14: Reacção de síntese do 2,5-furanodicarboxilato de bis(hidroxietilo).

Durante o tratamento do produto da reacção, por dissolução da amostra em acetona obtiveram-se duas fracções, uma solúvel e outra insolúvel. A análise das duas fracções demonstrou a presença de diéster maioritariamente na fracção solúvel, após filtração DEG obteve-se por evaporação da acetona no evaporador rotativo, enquanto a fracção de amostra insolúvel recolhida pode ser reaproveitada para a formação de monómero di-substituído, realizando uma nova reacção de esterificação com EG.

De igual forma se procedeu para os monómeros DPG e DTG, estes foram isolados por extracção líquido-líquido, neste caso a partir da fracção solúvel em diclorometano confirmando-se a presença de diéster maioritariamente na fracção solúvel

### 8.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Tabela 3: Principais bandas dos espectros de FTIR-ATR dos monómeros sintetizados

FTIR-ATR	DEG $\nu(\text{cm}^{-1})$	DPG $\nu(\text{cm}^{-1})$	DTG $\nu(\text{cm}^{-1})$
Grupo éster (C=O; C-O)	1718; 1274	1725; 1279	1708; 1272
Anel furânico =CH; C=C	3120; 1574	3119; 1573	3120; 1577
Respiração do anel	1014	1037	1049
Anel 2,5-disubstituído	963; 857; 762	960; 855; 771	960; 833; 763
OH	3363	3288	3513
CH <sub>2</sub>	2952; 2869	2930; 2873	2977; 2942

Na Tabela 3 descrevem-se os valores de frequência a que surgem as bandas mais relevantes registadas nos espectros de FTIR-ATR dos diferentes monómeros sintetizados. Comparando os valores obtidos com os valores de FDCA (Tabela 1), observa-se que para além das bandas características da presença de anel furânico disubstituído que é comum a estes monómeros e ao FDCA, regista-se nos espectros obtidos o aparecimento de bandas que surgem a valores de frequência típica de grupos éster ( $\nu\text{C=O}$ , 1725-1708  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{C-O}$ , 1279-1272  $\text{cm}^{-1}$ ), bandas características de grupos metileno ( $\nu\text{CH}_2$  2952-2869  $\text{cm}^{-1}$ ) e bandas correspondente as vibrações da ligação de grupo hidroxilo ( $\nu\text{OH}$  3513-3288  $\text{cm}^{-1}$ ). O aparecimento destas bandas permite-nos afirmar que a reacção de esterificação entre o ácido 2,5-furanodicarboxílico e os diferentes dióis ocorreu.

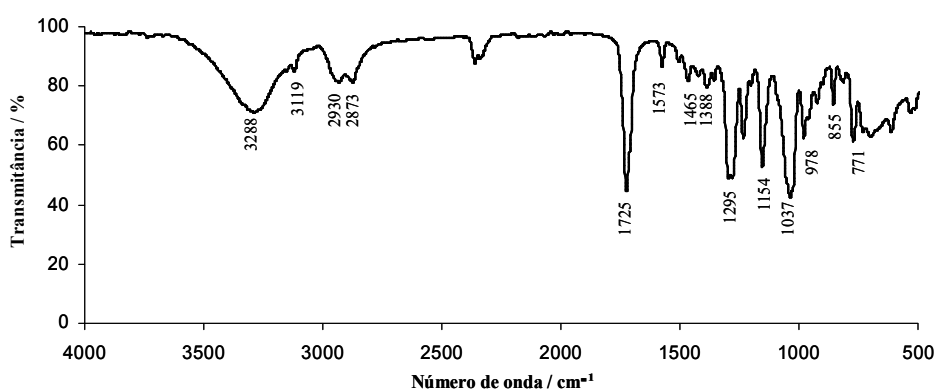


Fig 15: Espectro de FTIR-ATR obtido para DPG

As atribuições realizadas têm como base o estudo de estruturas semelhantes e o recurso à bibliografia [69, 70].

### 8.2.2 Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ )

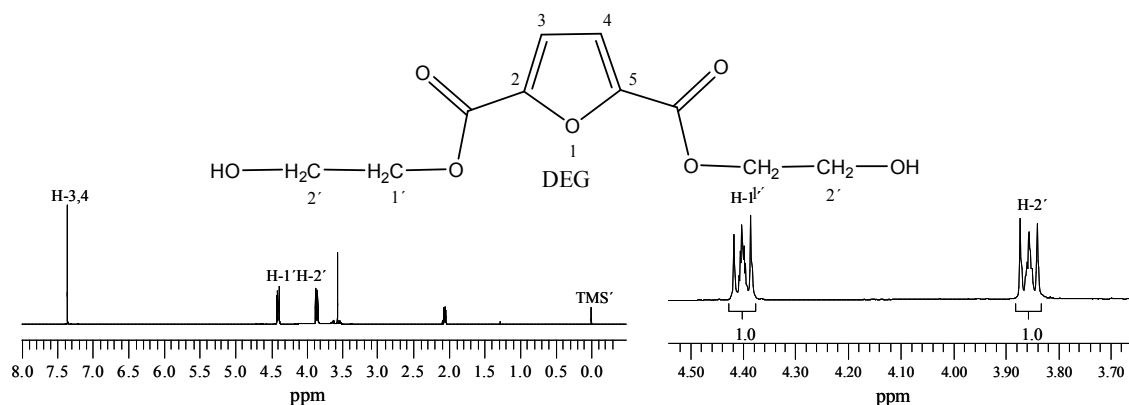


Fig 16: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de DEG em acetona- $\text{d}_6$  e expansão da zona alifática.

Tabela 4: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos monómeros sintetizados.

	FDCA $\delta$	DEG $\delta$	DPG $\delta$	DTG $\delta$ *
H-1'	—	4,40 (t)	4,48 (t)	4,47-5,49
H-2'	—	3,85 (t)	1,99 (t)	4,47-5,49
H-3'	—	—	3,76 (t)	1,35-1,48
H-3,4	7,26	7,26 (s)	7,26(s)	7,45-7,52

\*não é possível a atribuição inequivocamente das ressonâncias observadas

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido para DEG (Fig 16, Tabela 4), quando comparado com o obtido para o FDCA, para além do sinal característico de prótons furânicos que surge em ambos os espectros em forma de singuleto, a 7,26 ppm evidencia o aparecimento de 2 novos sinais que correspondem à zona alifática do composto, facto que demonstra a ocorrência de reacção de esterificação. Na expansão da zona alifática (Fig 16) observam-se:

- o sinal a  $\delta$  3,85 ppm na forma de tripleto foi atribuído à ressonância de H-2';
- o sinal a  $\delta$  4,40 ppm na forma de tripleto foi atribuído à ressonância de H-1'.

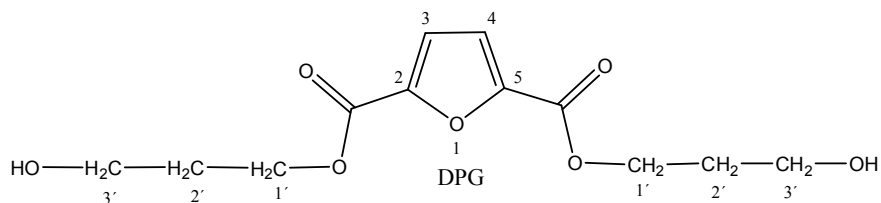


Fig 17: Estrutura do DPG

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do DPG (Fig 17) é relativamente semelhante ao anterior no que se refere à zona aromática, diferindo apenas no que se refere às ressonâncias atribuídas à zona alifática, nomeadamente (Tabela 4):

- o sinal em forma de quinteto a  $\delta$  1,99 ppm, atribuído à ressonância de H-2';
- o sinal com forma de tripleto a  $\delta$  3,76 ppm, atribuído à ressonância de H-3', sendo que este sinal está mais desprotegido pois sente o efeito desprotector do grupo hidroxilo adjacente;
- o sinal com forma de tripleto que surge a  $\delta$  4,48 ppm, foi atribuído à ressonância de H-1', uma vez que surge a desvio químico característico de protão ligado a oxigénio de grupo éster, representando assim o sinal mais desprotegido da zona alifática do espectro.

No caso do DTG a mistura reaccional é inevitavelmente constituída por uma mistura de 3 isómeros (1:1; 1:2; 2:2), uma vez que a esterificação pode ocorrer mais ou menos indistintamente com o grupo OH da posição 1 ou 2

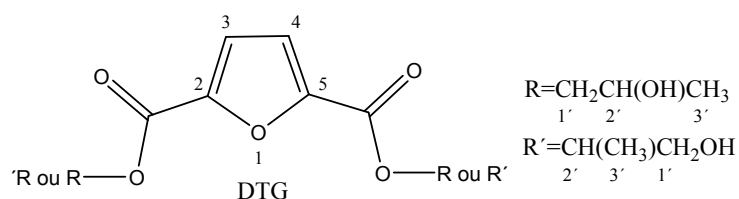


Fig 18:Estrutura do DTG

Por este motivo, os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos não podem ser atribuídos de forma rigorosa como foram os anteriores, no entanto destacam-se (Tabela 4);

- a existência de sinais ( $\delta$  1,35-1,48 ppm) que poderão ser atribuídos às ressonâncias dos protões pertencentes aos grupos metilo;



- na zona de  $\delta$  4,47-5,49 ppm, surgem sinais que de acordo com a ligação do diol poderão ser atribuídos aos prótons do grupo CH ou CH<sub>2</sub>, ligados ou não a oxigénio de grupo éster;

- A desvios químicos superiores, ( $\delta$  7,45-7,52 ppm) surge um conjunto de sinais que podem ser atribuídos às ressonâncias dos prótons furânicos H-2,5.

As atribuições dos sinais de RMN de <sup>1</sup>H foram realizadas tendo como base o estudo de estruturas semelhantes, a caracterização prévia do composto e recorrendo à literatura [70, 71].

Tabela 5: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de <sup>13</sup>C dos monómeros sintetizados.

	FDCA $\delta$	DEG $\delta$	DPG $\delta$	DTG $\delta$ *
C-1'	—	67,7	62,6	75,3-65,7
C-2'	—	60,5	33,9	75,3-65,7
C-3'	—	—	58,9	17,4-16,3
C-3,4	119,4	119,3	118,5	121,0-121,8
C-2,5	148,7	147,7	146,6	147,1-146,7
2,5-CO	160,8	158,5	158,2	161,1-161,0

\*não é possível a atribuição inequívoca das ressonâncias

Relativamente ao espectro de RMN de <sup>13</sup>C obtido para DEG, para além dos sinais característicos das ressonâncias de carbonos comuns ao FDCA (Tabela 5), observa-se o aparecimento de dois sinais na zona alifática do espectro:

- o sinal que surge a 60,5 ppm atribuído à ressonância de C-2';
- o sinal que surge a 67,7 ppm atribuído à ressonância de C-1';
- de salientar o sinal que surge a 158,5 ppm, característico de carbonos carbonílicos de ésteres e desta forma foi atribuído às ressonâncias de 2,5-CO.

Os restantes sinais surgem a desvios químicos característicos de ressonâncias típicas de carbonos pertencentes a anel furânico dissubstituído, e a sua atribuição inequívoca foi realizada na Tabela 5.

Tal como anteriormente referido para o espectro de RMN de <sup>1</sup>H, o espectro de RMN de <sup>13</sup>C do DPG difere dos anteriores essencialmente no que se refere aos desvios químicos da cadeia alifática que neste caso surgem a  $\delta$  62.6, 33.9, 58.9, respectivamente para os carbonos C-1', C-2' e C-3'.

Relativamente ao DTG, e tal como anteriormente referido para o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da mistura de diésteres é relativamente complexo e portanto apenas são atribuídas gamas de ressonâncias observadas (Tabela 5).

## 9 Caracterização de poliésteres e copoliésteres do ácido 2,5-furanodicarboxílico

### 9.1 Caracterização do poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno) PPF

A reacção que conduz à formação de poliésteres (politransesterificação) ocorre sobre vácuo com aquecimento progressivo (50-210°C) da unidade precursora em conjunto com um catalisador ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) em agitação constante. O vácuo é fundamental para remover o diol libertado (Fig 19) e promover a evolução da reacção no sentido directo.

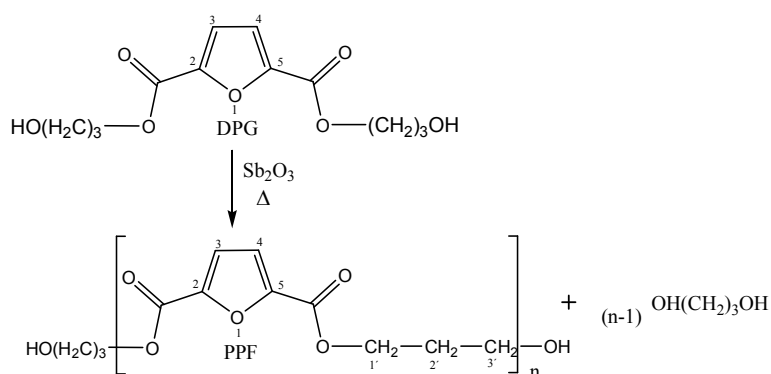


Fig 19: Reacção de síntese de PPF.

#### 9.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

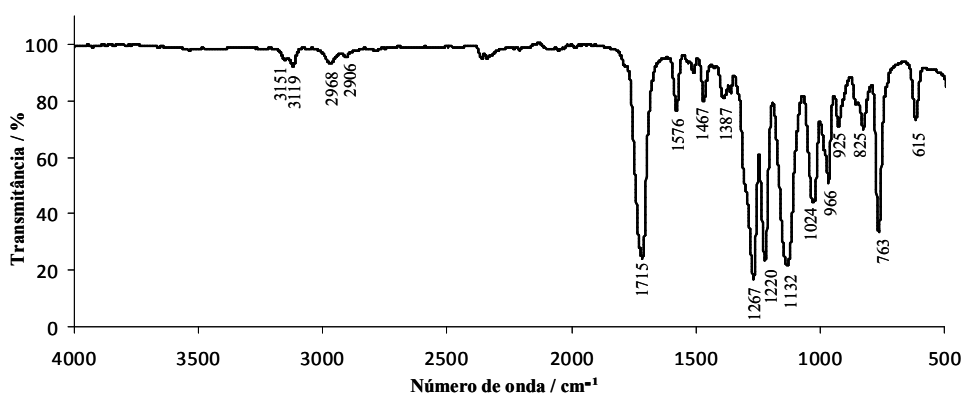
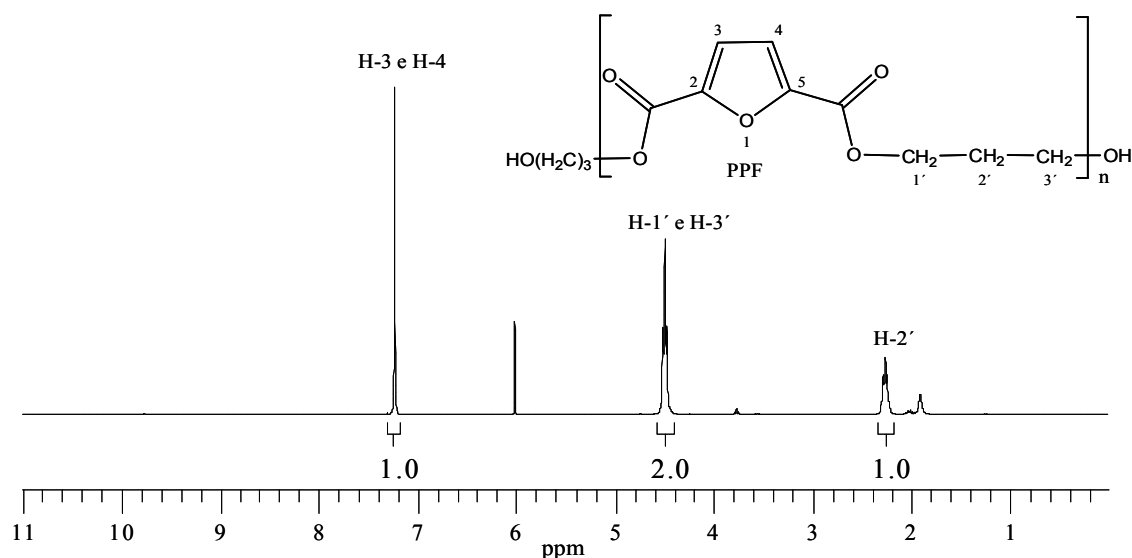


Fig 20: Espectro de FTIR-ATR obtido para PPF.

A análise do espectro (FTIR-ATR) obtido para o PPF (Fig 20) Tabela 6, permite-nos identificar bandas que surgem a número de onda característico de grupos éster ( $\nu\text{C=O}$ ,  $1715\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{C-O}$ ,  $1267\text{ cm}^{-1}$ ), uma associação de bandas que surge a número de onda característico de anel 2,5-disubstituído ( $966\text{ cm}^{-1}$ ,  $825\text{ cm}^{-1}$ ,  $763\text{ cm}^{-1}$ ) e bandas que surgem a número de onda característicos de grupos metileno ( $\nu\text{CH}_2$ ,  $2968\text{ cm}^{-1}$ ,  $2906\text{ cm}^{-1}$ ). No entanto para além das bandas referidas anteriormente o principal indicador de que a reacção de politransesterificação ocorreu é o desaparecimento da banda referente às vibrações características do grupo hidroxilo ( $\nu\text{OH}$ ,  $3363\text{ cm}^{-1}$ ) presente no espectro do monómero (Fig 15). Considerando a presença de dois grupos OH terminais em cada cadeia polimérica, a inexistência desta banda no espectro de FTIR do material obtido é indicadora de um peso molecular médio elevado para o polímero sintetizado

Tabela 6: Principais bandas do espectro de FTIR-ATR de PPF.

FTIR-ATR	PPF $\nu(\text{cm}^{-1})$
Grupo éster (C=O;C-O)	1715; 1267
Anel furânico =CH; C=C	3119; 1576
Respiração do anel	1024
Anel 2,5-disubstituído	966; 825; 763
CH <sub>2</sub>	2968, 2906

9.1.2 Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )Fig 21: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido para PPF em tetracloroetano- $\text{d}_2$ .Tabela 7: Desvios químicos (ppm) observados no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de PPF.

	PPF $\delta$
H-1'	4,49 (t)
H-2'	2,26 (q)
H-3'	4,49(t)
H-3,4	7,23 (s)

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido para PPF (Fig 21) quando comparado com os desvios químicos a que surgem os sinais no espectro do monómero correspondente DPG (Tabela 4), revela o desaparecimento de um sinal na zona alifática, dado que após a transesterificação as posições 1' e 3' passam a ser quimicamente equivalentes.

Assim destacam-se as seguintes atribuições (Fig 21, Tabela 7):

- o sinal a  $\delta$  2,26 ppm na forma de quinteto atribuído à ressonância de H-2';
- o sinal a  $\delta$  4,49 ppm na forma de triplete atribuído às ressonâncias de H-1', 3';
- o sinal a  $\delta$  7,23 ppm atribuído às ressonâncias de H-3,4.

A análise dos valores obtidos para a integração dos sinais reforça a atribuição atrás realizada.

Tabela 8: Desvios químicos (ppm) observados no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de PPF

	PPF $\delta$
C-1'	62,6
C-2'	28,4
C-3'	62,6
C-3,4	119,3
C-2,5	146,9
2,5-CO	158,3

Tal como anteriormente referido para o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do PPF difere do obtido para o monómero DPG (Tabela 5) essencialmente no que se refere ao desaparecimento de um sinal na zona alifática. Na Tabela 8 apresentam-se as atribuições das respectivas ressonâncias:

- o sinal a  $\delta$  28,4 ppm foi atribuído à ressonância de C-2';
- o sinal a  $\delta$  62,6 ppm, desvio químico típico de carbono ligado a oxigénio de grupo éster foi atribuído às ressonâncias de C-1',3';
- de salientar o sinal a  $\delta$  158,3 ppm, a um desvio químico característico de carbono carbonílico de éster e desta forma foi atribuído às ressonâncias de 2,5-CO;
- os restantes sinais surgem a desvios químicos característicos de ressonâncias típicas de carbonos pertencentes a anel furânico di-substituído.

As atribuições do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram realizadas tendo como base o estudo de estruturas semelhantes, a caracterização prévia do composto e recorrendo à literatura [44, 70, 71].

### 9.1.3 Análise elementar do produto da reacção de derivatização de PPF com Cloreto de Pentafluorobenzoílo

A realização da derivatização dos grupos terminais por pentafluorobenzoilação (Fig 22) permite posteriormente através dos dados de análise elementar (C, H, O, F), fazer uma estimativa do grau de polimerização (DPn) e da massa molecular do poliéster em questão, neste caso com base no teor de flúor.

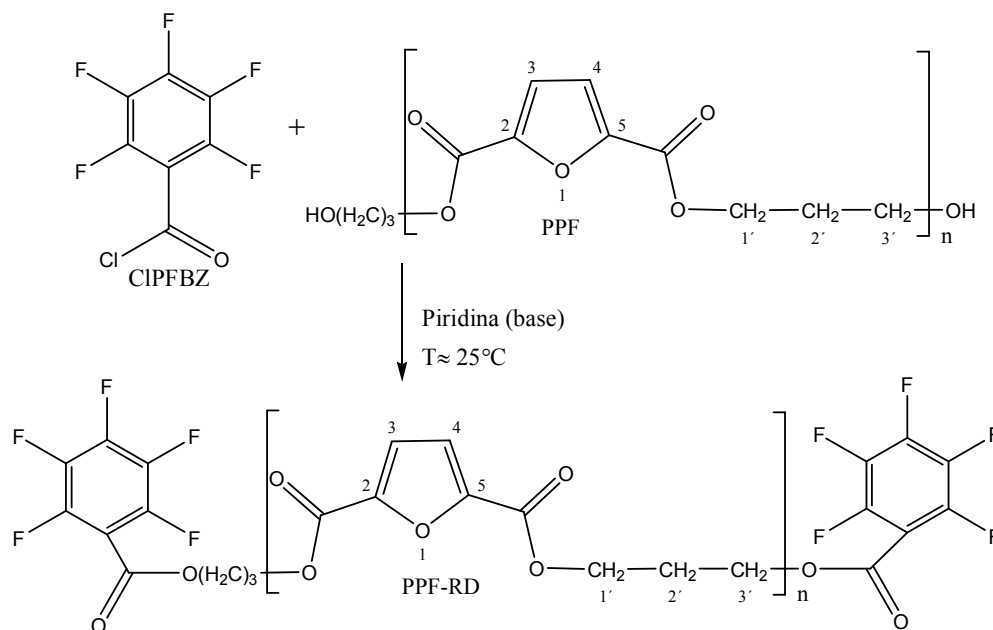


Fig 22: Reacção de derivatização de PPF com Cloreto de Pentafluorobenzoílo.

Tabela 9: Dados de análise elementar (C, H, O, F) do PPF-RD

Amostra	Dados
(PPF-RD)	Experimentais
% C	54,89 %
% H	4,17 %
%O	40,41 %
% F	0,34 %

Assumindo a completa esterificação de grupos terminais e a ausência de oligómeros cíclicos estima-se que o valor do grau de polimerização de PPF seja aproximadamente  $DP_n \approx 250$ .

#### 9.1.4 Análise Térmica/Difracção de raios-X

A análise termogravimétrica (TGA) de PPF demonstra que o polímero é estável do ponto de vista térmico abaixo dos  $240\text{-}250^\circ\text{C}$  e que a sua degradação completa ocorre a cerca de  $386\text{-}389^\circ\text{C}$ .

No termograma DSC do PPF (Fig 23) observa-se a presença de dois traços de aquecimento, o traço de 1º varrimento corresponde ao aquecimento do poliéster até que atinge a temperatura de fusão, não permitindo no entanto a detecção da respectiva temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

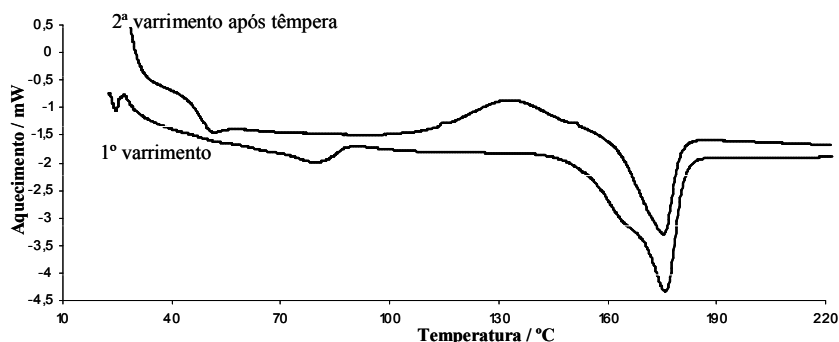


Fig 23: Termograma de DSC de PPF antes e pós têmpera.

Ao colocar a amostra em azoto líquido após o 1º varrimento (Têmpera), aumenta-se a quantidade de zonas amorfas na estrutura do polímero uma vez que o choque térmico a que o polímero é submetido não dá tempo suficiente para que as cadeias do mesmo se reorganizem recuperando a estrutura cristalina. Desta forma no 2º varrimento observa-se já a temperatura de transição vítrea  $T_g \approx 55^\circ\text{C}$ . O pico exotérmico que surge no intervalo de  $130\text{--}140^\circ\text{C}$  corresponde à temperatura cristalização do polímero ( $T_c$ ) revelando assim a sua elevada tendência para cristalizar. O pico endotérmico que surge no intervalo  $165\text{--}175^\circ\text{C}$  corresponde ao intervalo de fusão do polímero.

O polímero PPF relativamente ao seu análogo da petroquímica (PTT), apresenta temperatura de degradação superior ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) e temperatura de transição vítrea semelhante, no entanto relativamente às temperaturas de cristalização e fusão PPF tem temperaturas bastante mais baixas que PTT, cerca de  $50^\circ\text{C}$  em ambos os casos [61, 72].

O carácter cristalino de PPF é confirmado pela presença de 4 picos no difractograma de raios-X obtido (Fig 27), semelhante ao difractograma existente de PTT [72].



## 9.2 Caracterização de poli(2,5-furanodicarboxilato de isopropileno) PTF

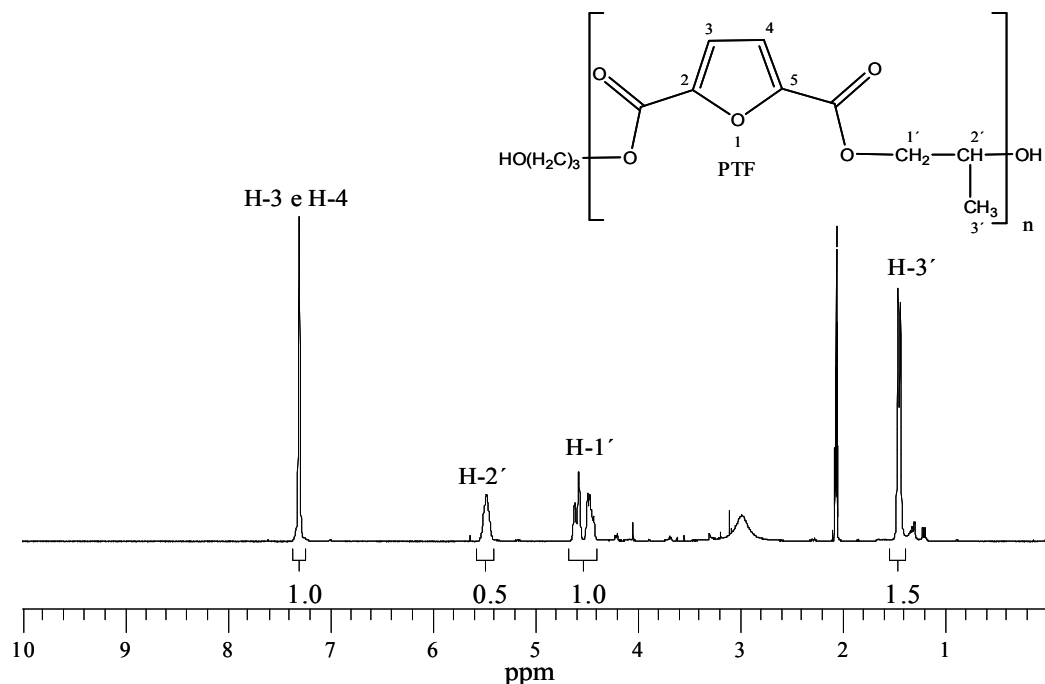
A síntese de PTF seguiu o mesmo procedimento descrito para o PPF, no entanto tem a particularidade de o monómero utilizado (DTG) se apresentar na forma de uma mistura de isómeros, com estruturas simétricas (1:1 e 2:2) e não simétricas (1:2). Verificar que impacto terá no polímero a utilização de monómero com isómeros estruturais será algo particularmente interessante na caracterização deste poliéster.

### 9.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os valores de frequência a que surgem as bandas registadas (Tabela 10) no espectro FTIR-ATR obtido para PTF, confirmam a ocorrência da politransesterificação. Uma vez que para além das bandas presentes no espectro que surgem a frequências características de: grupos éster ( $\nu\text{C=O}$ ,  $1715\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{C-O}$ ,  $1264\text{ cm}^{-1}$ ), grupos metileno ( $\nu\text{CH}_2$ ,  $2983\text{ cm}^{-1}$ ,  $2925\text{ cm}^{-1}$ ) e uma associação de bandas que surge a número de onda característico de anel 2,5-disubstituído ( $966\text{ cm}^{-1}$ ,  $825\text{ cm}^{-1}$ ,  $760\text{ cm}^{-1}$ ). Verifica-se tal como em PPF a ausência da banda a frequências típicas de grupo hidroxilo, que surge no espectro do monómero correspondente (DTG) a ( $\nu\text{OH}$ ,  $3513\text{ cm}^{-1}$ ) e tal como anteriormente foi referido para o PPF, confirmando a presença de dois grupos OH terminais em cada cadeia polimérica a inexistência desta banda é indicadora de um peso molecular médio elevado para o polímero sintetizado.

Tabela 10: Principais bandas dos espectros de FTIR-ATR de PTF e PPF

FTIR-ATR	PTF $\nu(\text{cm}^{-1})$	PPF $\nu(\text{cm}^{-1})$
Grupo éster (C=O;C-O)	1715; 1264	1715; 1267
Anel furânico =CH; C=C	3127; 1578	3119; 1576
Respiração do anel	1017	1024
Anel 2,5-disubstituído	966; 825; 760	966; 825; 763
CH <sub>2</sub>	2983, 2925	2968, 2906

9.2.2 Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ )Fig 24: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido para PTF em acetona- $\text{d}_6$ .

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido para PTF (Fig 24) apresenta melhor resolução que o obtido para o seu monômero (DTG), uma vez tornando possível a atribuição das respectivas ressonâncias (Tabela 11):

- o sinal a  $\delta$  1,44 ppm na forma de duplete foi atribuído à ressonância de H-3';
- o sinal a  $\delta$  4,53 ppm na forma de multiplete foi atribuído à ressonância de H-1';
- o sinal a  $\delta$  5,47 ppm na forma de singuleto é atribuído à ressonância de H-2;
- o sinal a  $\delta$  7,29 ppm na forma de singuleto foi atribuído às ressonâncias de H-3,4.

Tabela 11: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos poliésteres PTF e PPF.

	PTF $\delta$	PPF $\delta$
H-1'	4,53 (m)	4,49 (t)
H-2'	5,47 (s)	2,26 (q)
H-3'	1,44 (d)	4,49(t)
H-3,4	7,29(s)	7,23 (s)

A análise dos valores obtidos para a integração dos sinais reforça a atribuição anteriormente realizada.

Relativamente ao espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtido para PTF, quando comparado com o de monómero (DTG), a principal alteração a registar, tal como no RMN de  $^1\text{H}$  é a melhor resolução do espectro, o que permitiu realizar a atribuição de sinais (Tabela 12) permitindo a atribuição de sinais:

- o sinal a  $\delta$  16,4 ppm foi atribuído à ressonância de C-3';
- o sinal a  $\delta$  67,2 ppm, desvio químico típico de carbono ligado a oxigénio de grupo éster foi atribuído à ressonância de C-1';
- o sinal a  $\delta$  70,5 ppm, desvio químico típico de carbono ligado a oxigénio de grupo éster foi atribuído à ressonância de C-2';
- de salientar o sinal a  $\delta$  157,8 ppm, desvio químico característico de carbono carbonílico de éster e desta forma foi atribuído às ressonâncias de 2,5-CO;
- os restantes sinais surgem a desvios químicos característicos de ressonâncias típicas de carbonos pertencentes a FDCA.

Tabela 12: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos polímeros sintetizados

	PTF $\delta$	PPF $\delta$
C-1'	67,2	62,6
C-2'	70,5	28,4
C-3'	16,4	62,6
C-3,4	119,6	119,3
C-2,5	147,5	146,9
2,5-CO	157,8	158,3

No geral a caracterização de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de PTF, permite-nos afirmar que embora o monómero (DPG) utilizado para reacção de politransesterificação apresente vários isómeros (1:1; 1:2; 2:2), as cadeias de poliéster formadas demonstram ainda assim alguma uniformidade. Ou seja a reacção de politransesterificação que leva à formação de novas ligações éster faz com que a unidade repetitiva que constitui as cadeias de PTF seja sempre a mesma (Fig 24). Facto que justifica a melhor resolução

observada nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  de poliéster (PTF), relativamente aos obtidos para o monómero correspondente (DTG).

As atribuições dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  de PTF foram realizadas tendo como base o estudo de estruturas semelhantes e recorrendo á literatura [70, 71, 73].

### 9.2.3 Análise elementar do produto da reacção de derivatização de PTF com Cloreto de Pentafluorobenzoílo

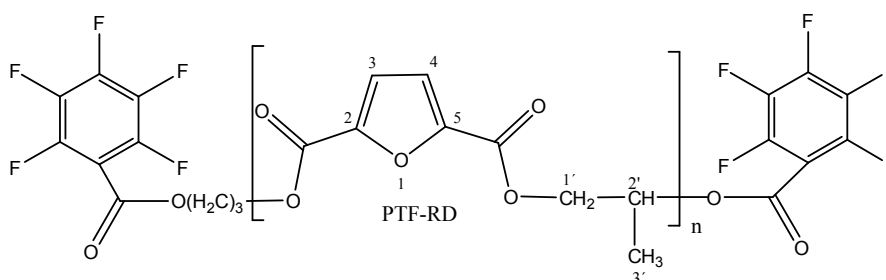


Fig 25: Estrutura proposta para PTF-RD.

Tal como realizado para o PPF e seguindo o mesmo procedimento, fez-se a derivatização do PTF (Fig 25). Os resultados da análise elementar do PTF-RD (Tabela 13), permitem-nos estimar que o grau de polimerização (DP<sub>n</sub>) do PTF seja aproximadamente 190.

Tabela 13: Dados recolhidos da análise elementar (C, H, O, F) realizada para PTF-RD.

Amostra	Dados
(PTF-RD)	Experimentais
% C	54,82 %
% H	4,07 %
% O	39,56 %
% F	0,51 %

### 9.2.4 Análise Térmica e Difracção de raios-X

A análise termogravimétrica (TGA) de PTF demonstra que o polímero é estável abaixo dos 100-150 °C e que a sua degradação completa ocorre a cerca de 377-379 °C.

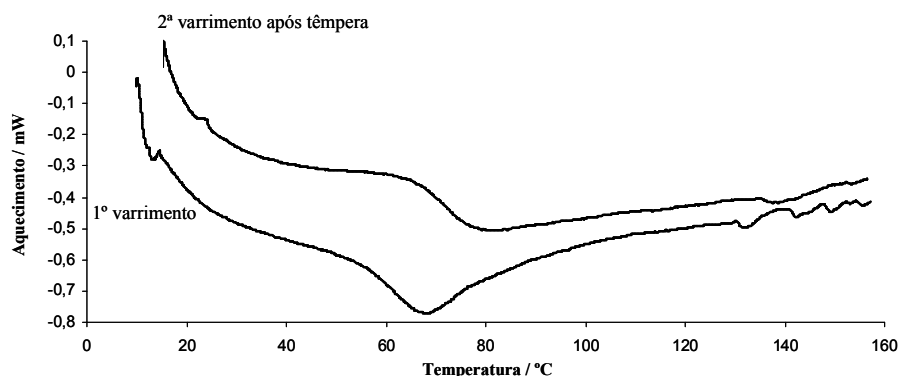


Fig 26: Termograma DSC de PTF antes e pós têmpera.

O termograma obtido por análise DSC para o PTF (Fig 26) demonstra que este apresenta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) a cerca de 70°C. A ausência de um pico exotérmico pós a  $T_g$  revela o carácter amorfo do poliéster, facto que é confirmado pela ausência de pico de fusão e pela ausência de picos bem definidos no difractograma de raios-X do PTF (Fig 27).

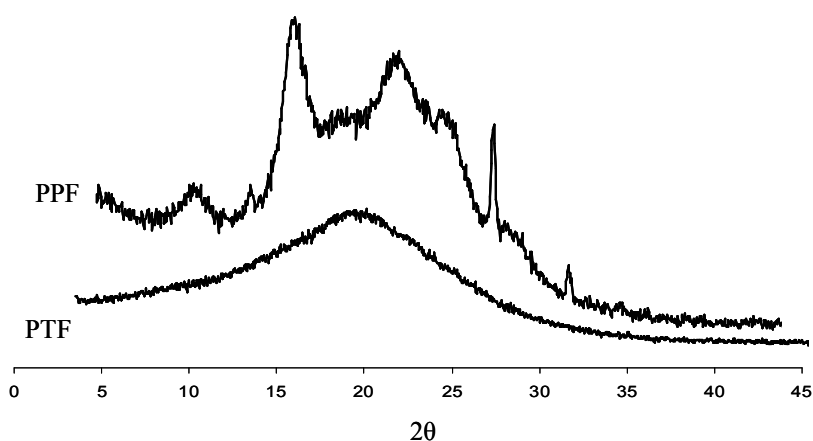


Fig 27: Difractogramas de raios-X obtidos para os polímeros PPF e PTF.

O carácter amorfo do poliéster pode ser justificado face à estrutura do polímero, pela existência de uma ramificação na cadeia principal (o grupo  $\text{CH}_3$  do isopropileno).

### 9.3 Caracterização de poli(1,4-tereftalato de etileno) PET

A síntese deste poliéster apresenta a particularidade, em relação aos anteriores, de ter sido realizada a partir do seu monómero comercial (BHET). O interesse desta síntese está relacionado com a caracterização de PET para fins comparativos, com os restantes materiais aqui preparados e com o PET comercial.

#### 9.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Tabela 14: Principais bandas dos espectros de FTIR-ATR de BHET e PET:

FTIR-ATR	BHET $\nu(\text{cm}^{-1})$	PET $\nu(\text{cm}^{-1})$
Grupo éster (C=O;C-O)	1712; 1264	1717; 1254
Anel aromático	1502; 1454	1578; 1505
di-substituído na posição " <i>para</i> "	1408	1409
	724	727
$\text{CH}_2$	2960	2965
OH	3434	

Os valores de frequência a que surgem as bandas no espectro FTIR-ATR obtido para PET quando comparados (Tabela 14) com os obtido para o monómero correspondente (BHET), sugerem a ocorrência de reacção de politransesterificação. Uma vez que tal como nos poliésteres anteriormente sintetizados, no espectro de PET verifica-se a ausência da banda a frequências típicas de grupo hidroxilo, que surge no espectro do monómero correspondente (BHET) a ( $\nu\text{OH}$ ,  $3434 \text{ cm}^{-1}$ ). No espectro de FTIR-ATR obtido para PET verifica-se ainda, a presença de bandas que surgem a frequências características de: grupos éster ( $\nu\text{C=O}$ ,  $1717 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{C-O}$ ,  $1254 \text{ cm}^{-1}$ ), grupos metileno ( $\nu\text{CH}_2$ ,  $2965 \text{ cm}^{-1}$ ) e uma banda que surge a número de onda característico de anel aromático "*para*" substituído ( $727 \text{ cm}^{-1}$ ).

As atribuições realizadas têm como base o estudo de estruturas semelhantes e o recurso à bibliografia [69, 70].

### 9.3.2 Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ )

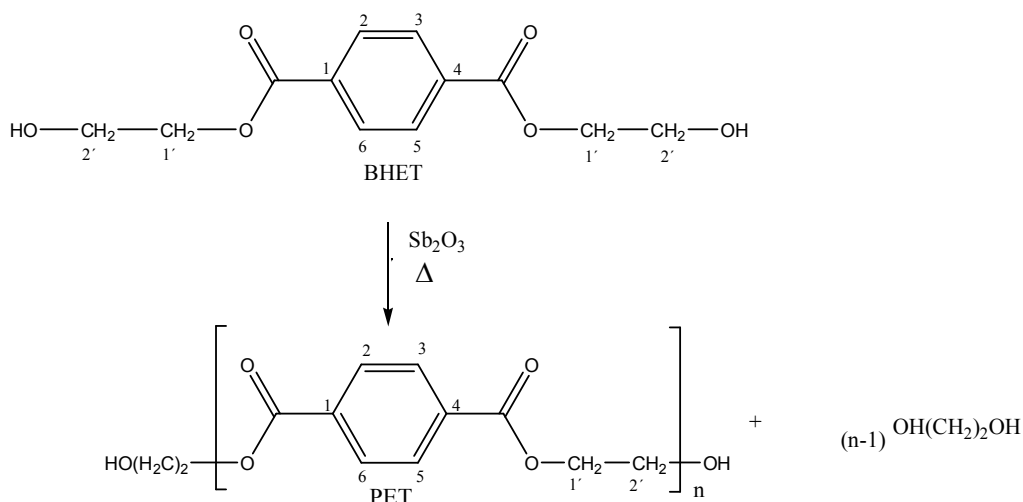


Fig 28: Reacção de síntese de PET.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido para PET quando comparado com o espectro do monómero correspondente (Tabela 15), revela o desaparecimento de um sinal na zona alifática, dado que após a transesterificação as posições 1' e 2' passam a ser quimicamente equivalentes.

Tabela 15: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos para o BHET e o PET

	BHET $\delta$	PET $\delta$
H-2,3,6,5	8,16 (s)	8,15 (s)
H-1'	4,42 (t)	4,73 (d)
H-2'	3,89 (t)	4,73 (d)

Assim para PET destacam-se as seguintes atribuições (Tabela 15):

- o sinal a 4,73 ppm na forma de duplete foi atribuído às ressonâncias de H-1',2';
- o sinal a 8,15 ppm na forma de singuleto atribuído á ressonância de H-2,3,4,5.

Tabela 16: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para o BHET e para o PET.

	BHET $\delta$	PET $\delta$
C-1,4	135,0	134,2
C-2,3,5,6	130,3	130,5
1,4-CO	166,1	169,0
C-1'	67,8	64,2
C-2'	60,7	64,2

Tal como anteriormente referido para o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do PET revela também o desaparecimento de um sinal relativamente ao espectro obtido para o BHET, facto que realça a ocorrência de reacção de transesterificação. Na Tabela 16 realizou-se as seguintes atribuições:

- o sinal a  $\delta$  64,2 ppm foi atribuído às ressonâncias de C-1',2';
- o sinal a  $\delta$  130,5 ppm, desvio químico característico de carbono pertencente a anel aromático foi atribuído às ressonâncias de C-2,3,5,6;
- o sinal a  $\delta$  134,2 ppm foi atribuído às ressonâncias de C-1,4;
- o sinal a  $\delta$  169,0 ppm, desvio químico característico de carbono carbonilo de grupo éster foi atribuído às ressonâncias de 1,4-CO.

As atribuições relativamente aos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do PET e do BHET foram realizadas, tendo como base o estudo de estruturas semelhantes, a caracterização prévia do composto e recorrendo á literatura [37, 70, 71].

### 9.3.3 Análise Térmica e Difracção de raios-X

A análise termogravimétrica (TGA) do PET demonstra que o polímero é estável do ponto de vista térmico abaixo dos 200-250 °C e que a sua degradação completa ocorre a cerca de 347-350 °C.

O termograma de DSC obtido permite-nos afirmar, que o poliéster apresenta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) a cerca de 75°C, temperatura de cristalização



situada no intervalo de 135-145°C ( $T_c$ ) e temperatura de fusão situada no intervalo 245-255 °C ( $T_f$ ).

Desta forma o PET sintetizado neste trabalho apresenta comportamento térmico bastante semelhante ao PET comercial ( $T_g \approx (75-80\text{ }^{\circ}\text{C})$ ,  $T_c \approx (145-155\text{ }^{\circ}\text{C})$  e  $T_f \approx (240-245\text{ }^{\circ}\text{C})$ ), sendo que o intervalo a que surge o pico correspondente a temperatura de cristalização ocorre a valores ligeiramente inferiores que o verificado para o PET comercial [74, 75].

A caracterização por difracção de raios-X do PET revela o seu carácter cristalino, através da presença de 3 picos ( $2\theta = 17,6; 22,9; 26,3$ ) no difractograma de raios-X obtido demonstrando ter comportamento similar ao do PET comercial [76].

#### 9.4 Caracterização de Poli(1,4-tereftalato de etileno-*ran*-2,5-furanodicarboxilato de etileno) PET-*ran*-PEF

Para realizar a síntese do copoliéster PET-*ran*-PEF, utilizou-se uma mistura de monómeros (DEG e BHET) em quantidades equimolares. Uma vez concluída a reacção de politransesterificação o copolímero obtido foi dissolvido em tetracloroetano e de seguida precipitado vertendo a solução anterior sobre metanol. O resíduo obtido foi isolado por filtração e seco na estufa a 40°C.

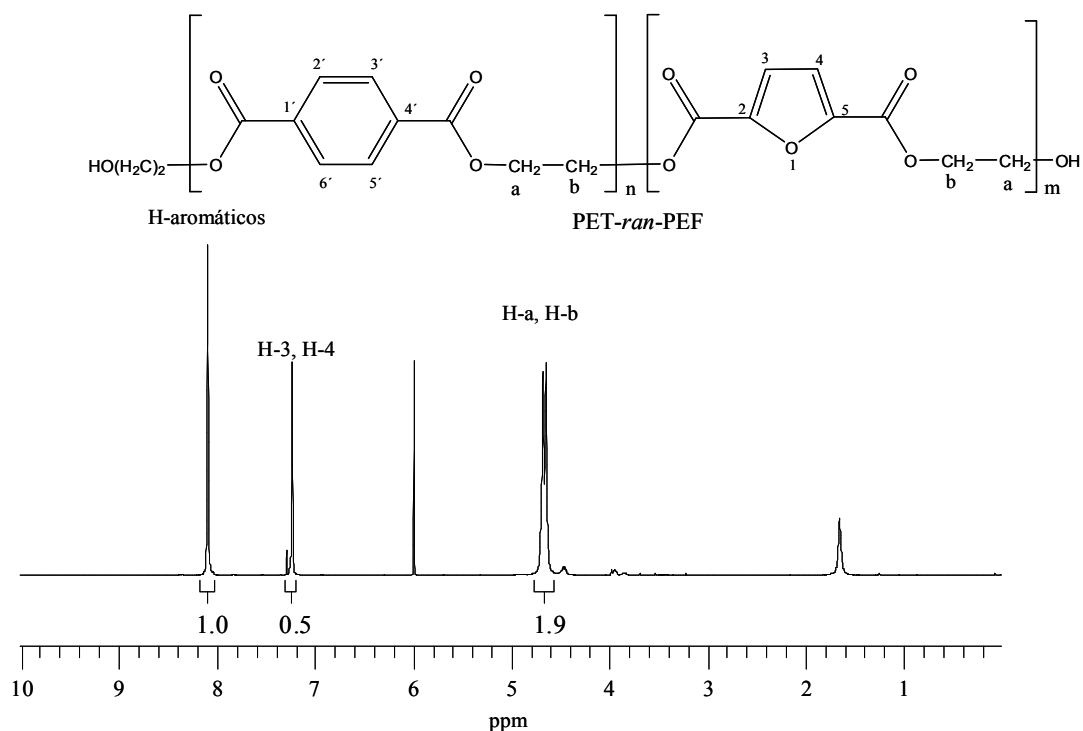
##### 9.4.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Tabela 17: Principais bandas dos espectros de FTIR-ATR dos copoliésteres sintetizados.

FTIR-ATR	PET- <i>ran</i> -PEF $\nu(\text{cm}^{-1})$	PPF- <i>ran</i> -PEF $\nu(\text{cm}^{-1})$
Grupo éster (C=O; C-O)	1713; 1256	1720; 1269
Anel furânico =CH; C=C	3113; 1579	3121; 1578
Respiração do anel	1017	1017
Anel 2,5-disubstituído	962; 826; 762	967; 826; 764
Anel aromático C=C	1507; 1448	—
“ <i>para</i> ” substituído	726	—
CH <sub>2</sub>	2995, 2961	2965, 2903

O espectro FTIR-ATR obtido para PET-*ran*-PEF permite identificar bandas que surgem a frequências características (Tabela 17) de grupos éster ( $\nu\text{C=O}$ , 1713  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{C-O}$ , 1256  $\text{cm}^{-1}$ ), uma associação de bandas que sugere a presença de anel furânico 2,5-disubstituído na amostra (962, 826, 762  $\text{cm}^{-1}$ ), a presença de bandas a frequências típicas de anel aromático ( $\nu\text{C=C}$ , 1057, 1448  $\text{cm}^{-1}$ ) e de anel aromático “*para*” substituído (726  $\text{cm}^{-1}$ ). A presença das bandas atrás mencionadas e a ausência de bandas a frequências típicas do grupo hidroxilo, que surgem nos espectros (FTIR-ATR) dos dois monómeros utilizados na gama de frequências ( $\nu\text{OH}$ , 3434-3363  $\text{cm}^{-1}$ ), sugerem a ocorrência de reacção de copolimerização.

As atribuições realizadas na Tabela 16 têm como base o estudo de estruturas semelhantes e o recurso à bibliografia [69, 70].

9.4.2 Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )Fig 29: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do PET-*ran*-PEF em tetracloreto de etano- $\text{d}_2$ .

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do PET-*ran*-PEF (Fig 29) sugere a ocorrência de reacção de copolimerização. Quando comparado com os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos monómeros correspondentes, este apresenta sinais que podem ser atribuídos a ressonâncias típicas de prótons pertencentes ao anel aromático (do monómero BHET), e a ressonâncias típicas de prótons pertencentes ao anel furânico (do monómero DEG).

No entanto o principal indicador de que a reacção de copolimerização terá ocorrido é a presença de apenas um sinal na zona alifática do espectro (Fig 29) a 4,65  $\delta$  ppm devido aos prótons da cadeia etilénica quimicamente equivalentes, enquanto os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos monómeros correspondentes apresentam em ambos os casos dois sinais na zona alifática do espectro devido à não equivalência dos prótons de  $\text{CH}_2$ .

Na Fig 29 (Tabela 18) realizou-se a atribuição inequívoca de sinais de acordo com:

- o sinal a  $\delta$  4,65 ppm na forma de duplete, foi atribuído às ressonâncias de H-a,b, uma vez que os respectivos sinais nos homopolímeros correspondentes surgem a

desvios químicos ligeiramente diferentes de acordo com o tipo de anel a que está ligado (aromático/furânico);

-o sinal a  $\delta$  7,23 ppm, desvio químico característico de prótons pertencentes a anel furânico, foi atribuído às ressonâncias de H-3,4;

-o sinal a  $\delta$  8,09 ppm, desvio químico característico de prótons pertencentes a anel aromático, foi atribuído às ressonâncias de H-2',3' e H-5',6'.

A análise dos valores obtidos para o integral dos sinais reforça a atribuição atrás realizada.

Tabela 18: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  obtidos para o PET-*ran*-PEF.

	$^1\text{H}$ $\delta$	$^{13}\text{C}$ $\delta$
2, 5	—	146,2
3, 4	7,23 (s)	119,1
2,5-CO	—	157,5
1',4'	—	133,5
2', 3', 5', 6'	8,09 (s)	129,6
4',1'-CO	—	165,3
a, b	4,65(d)	62,9

Relativamente ao espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtido para o PET-*ran*-PEF a sua interpretação é bastante semelhante à realizada para o RMN de  $^1\text{H}$ . Tal como anteriormente foi referido para o RMN de  $^1\text{H}$ , o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de PET-*ran*-PEF na zona alifática apresenta apenas um sinal, enquanto os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para os monómeros (BHET, DEG) na zona alifática apresentam dois sinais, sugerindo desta forma a ocorrência de reacção de copolimerização.

Assim destacam-se as seguintes atribuições (Tabela 18):

- o sinal a  $\delta$  62,9 ppm foi atribuído às ressonâncias de C-a,b;
- o sinal a  $\delta$  119,1 ppm desvio químico característico de carbono de anel furânico, foi atribuído às ressonâncias de C-3,4;
- o sinal a  $\delta$  129,6 ppm desvio químico característico de carbono pertencente a anel aromático, foi atribuído às ressonâncias de C-2',3',5',6';
- o sinal a  $\delta$  133,5 ppm, foi atribuído às ressonâncias de C-1',4';

- o sinal a  $\delta$  157,5 ppm, desvio químico característico de carbono carbonilo de grupo éster ligado a anel furânico, foi atribuído às ressonâncias de 2,5-CO;

- o sinal a  $\delta$  165,3 ppm, desvio químico característico de carbono carbonilo de grupo éster ligado a anel aromático, foi atribuído às ressonâncias 1',4'-CO.

As atribuições relativamente aos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de PET-*ran*-PEF foram realizadas tendo como base o estudo de estruturas semelhantes, a caracterização prévia do composto e recorrendo à literatura [70, 71].

#### 9.4.3 Análise Térmica/Difracção de raios-X

A análise termogravimétrica (TGA) de PET-*ran*-PEF demonstra que o copolímero é estável do ponto de vista térmico abaixo dos 250-300 °C e que a sua degradação completa ocorre a cerca de 430-435 °C.

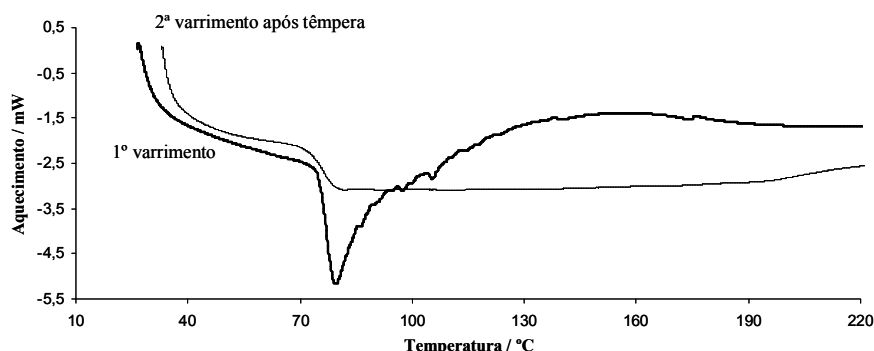


Fig 30: Termograma de DSC de PET-*ran*-PEF antes e pós têmpera.

A análise do termograma de DSC obtido para PET-*ran*-PEF (Fig 30), relativamente ao 1º varrimento, permite identificar um pico endotérmico no intervalo 80-85 °C, este fenómeno pode ser atribuído à evaporação de alguma contaminação ainda presente na amostra, sendo que este pico endotérmico não poderá ser atribuído a uma zona de fusão uma vez que o material não apresenta carácter cristalino, como se pode observar no difractograma de raios-X obtido para o mesmo (Fig 31).

Ao analisar o 2º varrimento, obtido após têmpera, observa-se a cerca 79 °C um degrau na linha de aquecimento, este comportamento pode ser atribuído a zona de transição vítrea do copolímero ( $T_g$ ). No restante traço regista-se a ausência de picos exotérmicos ou endotérmicos, sugerindo o carácter amorfo do copolímero, o que está

em conformidade com o difractograma de raios-X obtido para o mesmo (Fig 31) onde não se observa qualquer pico que justifique outra interpretação quanto ao carácter cristalino do copolímero.

O valor da temperatura de transição vítrea que o copolímero apresenta situa-se entre os valores de Tg dos homopolímeros correspondentes, a dificuldade de observar a temperatura de transição vítrea possivelmente deve-se a organização natural que o copolímero apresenta inicialmente. Partindo do princípio que este se trata de um copolímero com carácter aleatório o comportamento observado no 2º varrimento, ou seja a ausência de pico exotérmico e endotérmico, é justificável.

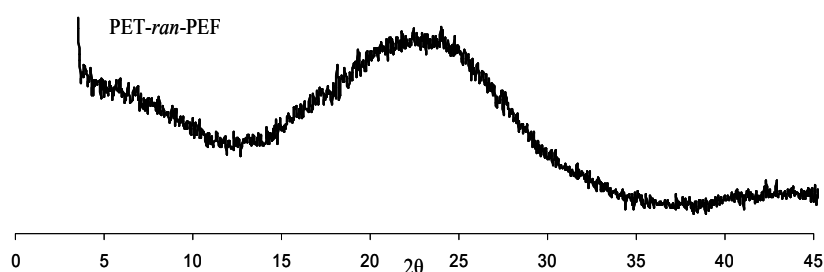


Fig 31: Difractograma de raios-X obtido para PET-*ran*-PEF.

## 9.5 Caracterização de poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno-*ran*-2,5-furanodicarboxilato de etileno) PPF-*ran*-PEF

Na síntese de PPF-*ran*-PEF utilizou-se uma mistura de monómeros (DPG e DEG) em quantidades equimolares. Uma vez concluída a reação de politransesterificação o copolímero obtido foi dissolvido em ácido trifluoroacético e de seguida precipitado vertendo a solução anterior sobre metanol. O resíduo obtido foi isolado por filtração e seco na estufa a 40°C.

### 9.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

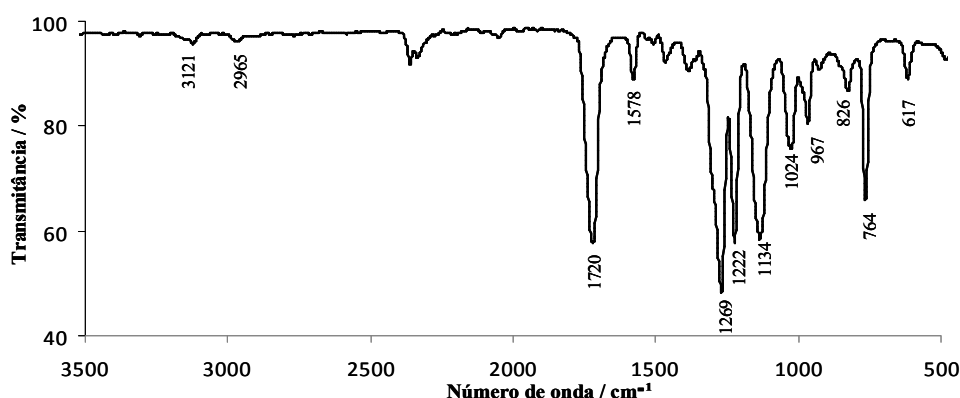
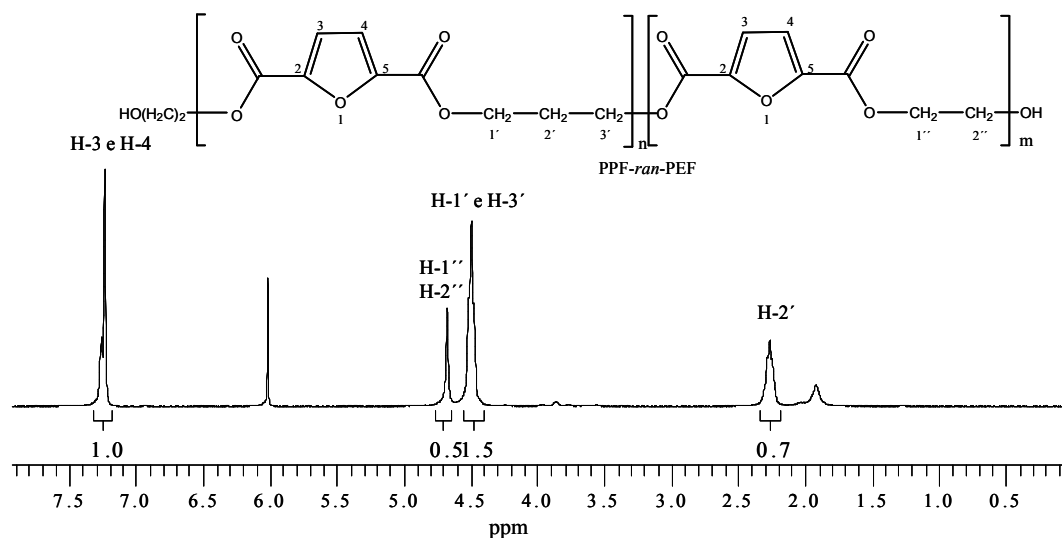


Fig 32: Espectro de FTIR-ATR obtido para PPF-*ran*-PEF.

No espectro FTIR-ATR obtido para PPF-*ran*-PEF (Fig 32), (Tabela 17) identificaram-se bandas que surgem a frequências típicas de grupos éster ( $\nu\text{C=O}$ , 1720  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{C-O}$ , 1269  $\text{cm}^{-1}$ ), uma associação de bandas que sugere a presença de anel furânico 2,5-disubstituído na amostra (967, 826, 764  $\text{cm}^{-1}$ ), a presença de bandas a frequências típicas de anel furânico ( $\nu\text{C=C}$ , 1578  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{=CH}$  3121  $\text{cm}^{-1}$ ).

A presença no espectro das bandas anteriormente referidas, assim como a ausência de banda a frequência típica de grupo hidroxilo, que é comum nos espectros FTIR-ATR dos monómeros utilizados ( $\nu\text{OH}$ , 3363-3288  $\text{cm}^{-1}$ ), sugere a ocorrência de copolimerização. Considerando a presença de dois grupos OH terminais em cada cadeia polimérica a inexistência desta banda é indicador de um peso molecular médio elevado para o copolímero sintetizado.

9.5.2 Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )Fig 33: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido para PPF-*ran*-PEF em tetracloreto de etano- $d_2$ .Tabela 19: Desvios químicos (ppm) observados nos espectros de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) obtidos para PPF-*ran*-PEF.

	$^1\text{H} \delta$	$^{13}\text{C} \delta$
2, 5	—	147,0
3, 4	7,24(s)	119,5
2,5-CO	—	158,2
1', 3'	4,49 (t)	62,7
2'	2,26 (m)	28,4
1'', 2''	4,67 (s)	63,5

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de PPF-*ran*-PEF (Fig 33), sugere a ocorrência de reação de copolimerização, uma vez que os prótons 1' e 3' são quimicamente equivalentes, assim como os prótons 1'' e 2'' ao contrario do que se verificava nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos monómeros DPG e DEG (Tabela 5), respectivamente.

Assim destacam-se as seguintes atribuições (Tabela 19, Fig 33):

- o sinal a  $\delta$  2,26 ppm na forma de multipeto atribuído às ressonâncias de H-2';
- o sinal a  $\delta$  4,49 ppm com forma de tripleto, foi atribuído às ressonâncias de H-1' e H-2';
- o sinal a  $\delta$  4,67 ppm foi atribuído às ressonâncias de H-1'', 2'';



- o sinal a  $\delta$  7,24 ppm foi atribuído às ressonâncias de H-3,4.

Tendo em conta os valores de integral dos sinais de H-2' e H-1'',2'' é possível estimar que as cadeias de copolímero sejam constituídas aproximadamente por cerca de 28% de homopolímero PEF e 72% de PPF.

Relativamente ao espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , identificam-se na zona alifática do espectro apenas três sinais, ou seja tal como anteriormente foi referido para o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do PPF-*ran*-PEF verifica-se o desaparecimento de sinais na zona alifática relativamente aos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos monómeros DPG e DEG, que apresentam 3 sinais na zona alifática e dois sinais na mesma zona, respectivamente (Tabela 5).

Assim destacam-se as seguintes atribuições (Tabela 19):

- o sinal a  $\delta$  28,4 ppm foi atribuído à ressonância de C-2';
- o sinal a  $\delta$  62,7 ppm foi atribuído às ressonâncias de C-1',3';
- o sinal a  $\delta$  63,5 ppm foi atribuído às ressonâncias de C-1'',2'';
- o sinal a  $\delta$  119,5 ppm, desvio químico característico de carbono pertencente a anel furânico, foi atribuído às ressonâncias de C-3,4;
- o sinal a  $\delta$  147,0 ppm, foi atribuído às ressonâncias dos carbonos C-2,5, uma vez que surge a valores característicos de carbono pertencente anel furânico 2,5-disubstituído;
- o sinal a  $\delta$  158,2 ppm, desvio químico característico de carbono carbonílico de éster, foi atribuído às ressonâncias de 2-CO e 5-CO.

As atribuições relativamente aos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de PPF-*ran*-PEF foram realizadas tendo como base o estudo de estruturas semelhantes, a caracterização prévia do composto e recorrendo á literatura [70, 71].

### 9.5.3 Análise elementar do produto da reacção de derivatização de PPF-*ran*-PEF com cloreto de pentafluorobenzoílo (PPF-*ran*-PEF-RD)

A reacção de derivatização do copoliéster PPF-*ran*-PEF realizou-se seguindo o exactamente o mesmo procedimento que as realizadas anteriormente.

Como resultado da análise elementar (C, H, O, F) realizada para a amostra PPF-*ran*-PEF-RD, obtiveram-se os seguintes dados

Tabela 20: Dados recolhidos da análise elementar (C, H, O, F) realizada para PPF-*ran*-PEF-RD

Amostra	Dados
(PPF- <i>ran</i> -PEF-RD)	Experimentais
% C	53,9 %
% H	4,02 %
% O	39,6 %
% F	<0,2 %

Os dados desta análise elementar (C, H, O, F) permitem-nos fazer uma estimativa para o grau de polimerização (DP<sub>n</sub>) de PPF-*ran*-PEF. Assumindo a completa esterificação de grupos terminais e a ausência de oligómeros cíclicos estima-se que o valor do grau de polimerização de PPF-*ran*-PEF esteja situado no intervalo DP<sub>n</sub>≈250-300.

#### 9.5.4 Análise Térmica/Difracção de raios-X

A análise termogravimétrica (TGA) de PPF-*ran*-PEF demonstra que o copolímero é estável do ponto de vista térmico abaixo dos 250-300 °C e que a sua degradação completa ocorre a cerca de 405-410 °C.

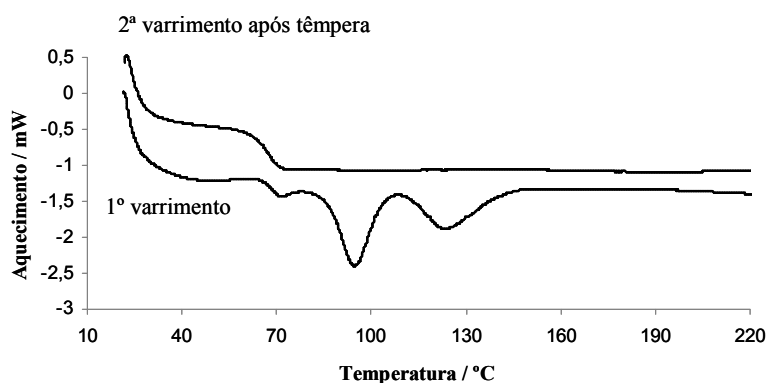


Fig 34: Termograma de DSC de PPF-*ran*-PEF antes e pós têmpera.

Analisando o termograma de DSC do PPF-*ran*-PEF (Fig 34), obtido para o 1º varrimento este, apresenta a cerca de 66°C um degrau na linha de aquecimento correspondente à  $T_g$  do copolímero. A cerca de 96°C e 124°C surgem dois picos endotérmicos que representam duas temperaturas de fusão ( $T_{f1}$  e  $T_{f2}$ ) distintas no copolímero. A presença destes dois picos de fusão pode ser justificada com o facto de podermos estar na presença de formação de microfases cristalinas distintas no copolímero, ou seja a formação de estruturas com fases separadas à escala microscópica mas menos organizadas que os respectivos homopolímeros o que justifica o aparecimento de dois picos de fusão e a baixa temperatura a que surgem [77] .

A análise do traço obtido no 2º varrimento permite confirmar a temperatura de transição vítrea do copolímero ( $T_g \approx 66^\circ\text{C}$ ), não se verificando o aparecimento de algum pico endotérmico ou exotérmico no restante traço. A ausência do pico exotérmico no 2º varrimento sugere que o copolímero é amorfo após o processo de têmpera. A análise por difracção de raios-X (Fig 35) confirma o carácter amorfo do copolímero nestas condições.

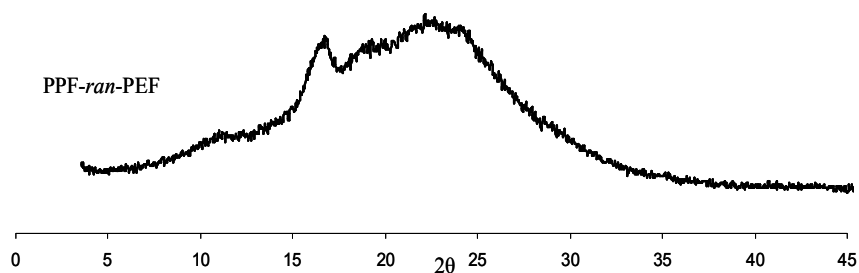


Fig 35: Difractograma de raios-X obtido para PPF-ran-PEF

O comportamento térmico de PPF-ran-PEF é semelhante ao comportamento térmico observado no análogo da petroquímica poli(1,4-tereftalato de propileno-ran-1,4-tereftalato de etileno), comercialmente conhecido pela sigla PETT. No entanto PETT apresenta apenas um pico para a temperatura de fusão (180-200°C). A caracterização por difracção de raios-X demonstra a ausência de picos de cristalinidade, facto que sugere o carácter amorfo de ambos (PPF-ran-PEF e PETT)[78].

## IV. Conclusão e Trabalho Futuro

### 10 Conclusões

As principais conclusões a retirar deste trabalho são:

- O polímero PPF quando comparado com o seu análogo da petroquímica (PTT), apresenta comportamento térmico e índice de cristalinidade semelhante, á excepção da temperatura fusão que é cerca de 50 °C inferior á registada para o PTT;
- Por comparação dos valores obtidos para o PPF com os existentes para o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), (PEF) (Tabela 21), pode afirmar-se que o alongamento da alifática, provoca um abaixamento da temperatura de transição vítrea, da temperatura de fusão e reduz a cristalinidade do homopolímero;

Tabela 21: Valores das Tg, Tc e Tf dos poliésteres PEF [37], PTT [79] PPF e PTF.

	PEF	PPF	PTF	PTT
Tg (°C)	75-80	50-55	65-70	45-55
Tc (°C)	≈ 165	135-140	-----	≈ 174
Tf (°C)	210-215	165-175	-----	220-230

- Comparando os valores obtidos para PPF com os de PTF, no que diz respeito a comportamento térmico, pode afirmar-se que o carácter amorfo que PTF revela deve-se a existência de uma ramificação na cadeia principal (o grupo CH<sub>3</sub> do isopropileno) quebrando assim a linearidade do poliéster e contribuindo para o seu carácter amorfo, contudo a presença desta ramificação (CH<sub>3</sub>), de facto pode justificar o aumento do valor da temperatura de transição vítrea de PTF relativamente a PPF, uma vez que o grupo lateral pode funcionar como uma “âncora” exigindo maiores níveis de energia para que as cadeias adquiram mobilidade, e de tal forma elevando o valor de Tg;

- Relativamente ao PPF-*ran*-PEF, estima-se, com base nos dados de RMN de  $^1\text{H}$  que o copolímero seja constituído por cerca de 28% homopolímero PEF e 72% de PPF;
- A temperatura de transição vítrea de PPF-*ran*-PEF surge a valores próximos do análogo da petroquímica (PETT,  $T_g \approx 70-80^\circ\text{C}$ ), no entanto os picos referentes à zona de fusão são registados a temperaturas inferiores às de PETT. A ausência de pico exotérmico no termograma de DSC e a existência de apenas um pico de cristalinidade no difractograma de raios-X sugerem o carácter amorfo do copolímero;
- O copolímero PET-*ran*-PEF apresenta temperatura de transição vítrea que se situa no intervalo dos dois homopolímeros, no entanto tendo em conta o termograma DSC e o difractograma de raios-X obtido este copolímero não revela carácter cristalino;
- Relativamente aos valores de DPn obtidos para PPF, PTF e PPF-*ran*-PEF de salientar:
  - o valor de DPn ( $\approx 250$ ), obtido para PPF pode ser justificado pela linearidade da zona alifática que constitui este polímero e que favorece um maior alongamento da cadeia polimérica [37];
  - o valor de DPn ( $\approx 190$ ) obtido para PTF, inferior ao obtido para PPF, poderá dever-se á inserção do grupo hidroxilo a meio da cadeia alifática, quebrando assim a linearidade do polímero;
  - o valor de DPn ( $\approx 250$ ) obtido para PPF-*ran*-PEF, poderá ser justificado pela linearidade das cadeias alifáticas que constituem os homopolímeros correspondentes (PEF[37], PPF).

## 11 Trabalho Futuro

No que diz respeito a obtenção de material polimérico derivado de compostos furânicos, nomeadamente do ácido 2,5-furanodicarboxílico, actualmente existe um longo caminho a percorrer, que dentro dos diversos aspectos se destacam:

1. A utilização de dióis com estruturas mais rígidas para a esterificação com o ácido 2,5-furanodicarboxílico, de forma a aumentar o valor da Tg do poliéster. Como exemplo o 1,4-ciclo-hexanodimetanol ou 1,4-ciclo-hexanodietanol;
2. Caracterizar os materiais obtidos quanto às suas propriedades ópticas, mecânicas, eléctricas, etc, com vista a pesquisa de novas aplicações;
3. Continuar a síntese de novos compostos a partir de derivados furânicos de forma a contribuir, para o surgimento de um novo segmento de polímeros derivados de recursos renováveis, com vista a uma menor utilização de recursos fósseis para a síntese de polímeros;

Obviamente que existe muito trabalho a desenvolver no que diz respeito á obtenção de novos materiais a partir de derivados furânicos, este documento é apenas uma pequena gota no mundo furânico, no entanto é fundamental que se continuem a produzir novas gotas, é necessário que se procure sintetizar novos materiais com diferentes características e aplicações, para que dessa forma se revele com maior clareza o potencial dos derivados furânicos, tendo em vista a sua utilização na química dos materiais derivados de recursos renováveis.

## V. Referências Bibliográficas

1. Campbell, C.J. and Laherrere, J.H., Preventing the next oil crunch - The end of cheap oil. *Sci Am*, 1998. **278**(3): 77-83.
2. Bicker, M., Kaiser, D., Ott, L. and Vogel, H., Dehydration of d-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids. *J. Supercrit. Fluids*, 2005. **36**(2): 118-126.
3. Schmidt, L.D. and Dauenhauer, P.J., Chemical engineering - Hybrid routes to biofuels. *Nature*, 2007. **447**(7147): 914-915.
4. Moreau, C., Belgacem, M.N. and Gandini, A., Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers. *Top Catal*, 2004. **27**(1): 11-30.
5. Gandini, A., Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. *Macromolecules*, 2008. **41**(24): 9491-9504.
6. Roman-Leshkov, Y., Barrett, C.J., Liu, Z.Y. and Dumesic, J.A., Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, 2007. **447**(7147): 982-985.
7. Demirbas, A., Furfural Production from Fruit Shells by Acid-Catalyzed Hydrolysis. *J Energy Source*, 2006. **28**(2): 157 - 165.
8. Corma, A., Iborra, S. and Velty, A., Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem Rev*, 2007. **107**(6): 2411-2502.
9. Belgacem, M.N. and Gandini, A., eds. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 2008, Elsevier: Amsterdam.
10. Zhao, H., Holladay, J.E., Brown, H. and Zhang, Z.C., Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural. *Science*, 2007. **316**(5831): 1597-1600.
11. Binder, J.B. and Raines, R.T., Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *Am Chem Soc*, 2009. **131**(5): 1979-1985.
12. Hu, S.Q., Zhang, Z.F., Zhou, Y.X., Han, B.X., Fan, H.L., Li, W.J., Song, J.L. and Xie, Y., Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural using ionic liquids prepared from renewable materials. *J Green Chem*, 2008. **10**(12): 1280-1283.
13. Kamm B., Kamm M., Gruber P. R., K. and systems, S.B., An Overview, In *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, ed. B. Kamm, P.R. Gruber, and M. Kamm. 2006, Weinheim: Wiley-VCH.
14. Demirbas, A., Global Renewable Energy Projections. *J Energy Source*, 2009. **4**(2): 212-224.
15. Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C. and Murali, N., Biorefineries: Current status, challenges, and future direction. *J Energy Fuel*, 2006. **20**(4): 1727-1737.
16. Holmberg, J.M. and Gustavsson, L., Biomass use in chemical and mechanical pulping with biomass-based energy supply. *J Resour Conserv Recy*, 2007. **52**(2): 331-350.
17. Lucia, L.A., Argyropoulos, D.S., Adamopoulos, L. and Gaspar, A.R., Chemicals and energy from biomass. *J Can J Chem*, 2006. **84**(7): 960-970.



18. Kamm, B. and Kamm, M., Principles of biorefineries. *J Appl Microbiol Biot* 2004. **64**(2): 137-145.
19. Alonso-Pippo, W., Luengo, C.A., Koehlinger, J., Garzone, P. and Cornacchia, G., Sugarcane energy use: The Cuban case. *J Energ Policy* 2008. **36**(6): 2163-2181.
20. Matsushika, A., Inoue, H., Kodaki, T. and Sawayama, S., Ethanol production from xylose in engineered *Saccharomyces cerevisiae* strains: current state and perspectives. *J Appl Microbiol Biot*, 2009. **84**(1): 37-53.
21. Silvestre, A.J.D., Biorefineries :On the way to sustainability. 2008, Universidade de Aveiro: Aveiro. 35.
22. Jean-Paul, L., Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2007. **1**(1): 39-48.
23. Chapotin, S.M. and Wolt, J.D., Genetically modified crops for the bioeconomy: meeting public and regulatory expectations. *J Transgenic Res*, 2007. **16**(6): 675-688.
24. US Department of Energy. Última consulta em:3/11/2009. Available from: <http://www.oit.doe.gov/e3handbook>.
25. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Última consulta em:3/11/2009. Available from: <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>.
26. Chheda, J.N., Huber, G.W. and Dumesic, J.A., Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *J Angew Chem Int Edit*, 2007. **46**(38): 7164-7183.
27. Klaas, M.R.G. and Schone, H., Direct, High-Yield Conversions of Cellulose into Biofuel and Platform Chemicals-On the Way to a Sustainable Biobased Economy. *Chemsuschem*, 2009. **2**(2): 127-128.
28. Girisuta, B., Janssen, L. and Heeres, H.J., A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid. *Green Chem*, 2006. **8**(8): 701-709.
29. Jaroslaw, L., Synthesis, Chemistry and Applications of 5-Hydroxymethyl-furfural and Its Derivatives. *Chem Inform*, 2003. **34**(2).
30. H. E. van Dam, A.P.G.K.H.v.B., The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural. *Starch - Stärke*, 1986. **38**(3): 95-101.
31. Qi, X., Watanabe, M., Aida, T.M. and Smith Jr, R.L., Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating. *J Catal Commun*, 2008. **9**(13): 2244-2249.
32. Lima, S., Dias, A.S., Lin, Z., Brandão, P., Ferreira, P., Pillinger, M., Rocha, J., Calvino-Casilda, V. and Valente, A.A., Isomerization of d-glucose to d-fructose over metallosilicate solid bases. *Appl Catal A-Gen*, 2008. **339**(1): 21-27.
33. Roman-Leshkov, Y., Chheda, J.N. and Dumesic, J.A., Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*, 2006. **312**(5782): 1933-1937.
34. Watanabe, M., Aizawa, Y., Iida, T., Aida, T.M., Levy, C., Sue, K. and Inomata, H., Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K. *J Carbohydr Res*, 2005. **340**(12): 1925-1930.
35. Claus, P. and Vogel, H., The Roll of Chemocatalysis in the Establishment of the Technology Platform Renewable Resources. *J Chem Eng Technol*, 2008. **31**(5): 678-699.

36. Lichtenthaler, F.W. and Peters, S., Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. *J Cr Acad Sci II C*, 2004. **7**(2): 65-90.
37. Gandini, A., Silvestre, A.J.D., Pascoal Neto., Sousa, A.F. and Gomes, M., The furan counterpart of poly(ethylene terephthalate): An alternative material based on renewable resources. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009. **47**(1): 295-298.
38. Mark, M. and Edward, B.N., Towards the Efficient, Total Glycan Utilization of Biomass. *Chemsuschem*, 2009. **2**(5): 423-426.
39. Williams, C.K. and Hillmyer, M.A., Polymers from Renewable Resources: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews. *Polym Rev*, 2008. **48**(1): 1 - 10.
40. Grabowski G; Lewkowski J and R, S., The electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with the nickel oxide/hydroxide electrode. 1991. **36**.
41. Walt Partenheimer, Vladimir V.G., Synthesis of 2,5-Diformylfuran and Furan-2,5-Dicarboxylic Acid by Catalytic Air-Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. Unexpectedly Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde with Metal=Bromide Catalysts. *J Adv Synth Catal*, 2001. **343**(1): 102-111.
42. Kroger, M., Prusse, U. and Vorlop, K.D. A new approach for the production of 2,5-furandicarboxylic acid by in situ oxidation of 5-hydroxymethylfurfural starting from fructose. in 5th Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals. 1999. Lyon, France: Baltzer Sci Publ Bv.
43. Ribeiro, M.L. and Schuchardt, U., Cooperative effect of cobalt acetylacetonate and silica in the catalytic cyclization and oxidation of fructose to 2,5-furandicarboxylic acid. *J Catal Commun*, 2003. **4**(2): 83-86.
44. Gandini, A., Coelho, D., Gomes, M., Reis, B. and Silvestre, A., Materials from renewable resources based on furan monomers and furan chemistry: work in progress. *J Mater Chem*, 2009. **19**(45): 8656-8664.
45. George, A.K., Synthetic Methods for the Preparation of 1,3-Propanediol. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2008. **36**(8): 648-651.
46. Duane T. Johnson, K.A.T., The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *J Environ Progr*, 2007. **26**(4): 338-348.
47. Nakamura, C.E. and Whited, G.M., Metabolic engineering for the microbial production of 1,3-propanediol. *J Curr Opin Biotech*, 2003. **14**(5): 454-459.
48. Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J. and Lindner, F., Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *J Green Chem*, 2008. **10**(1): 13-30.
49. Long Huang, Zhu, Y.-L., Zheng, H.-Y., Li, Y.-W. and Zeng, Z.-Y., Continuous production of 1,2-propanediol by the selective hydrogenolysis of solvent-free glycerol under mild conditions. *J Chem Techn Biotec*, 2008. **83**(12): 1670-1675.
50. James, A.K., Glycerol as a platform chemical: Sweet opportunities on the horizon? *J Lipid Techn*, 2007. **19**(11): 249-253.
51. Yazdani, S.S. and Gonzalez, R., Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *J Curr Opin Biotech*, 2007. **18**(3): 213-219.

52. Yin, A.-Y., Guo, X.-Y., Dai, W.-L. and Fan, K.-N., The synthesis of propylene glycol and ethylene glycol from glycerol using Raney Ni as a versatile catalyst. *Green Chemistry*, 2009. **11**(10): 1514-1516.
53. Marinoiu, A., Ionita, G., Gáspár, C.-L., Cobzaru, C. and Oprea, S., Glycerol hydrogenolysis to propylene glycol. *J React Kinet Catal Let*, 2009. **97**(2): 315-320.
54. Musolino, M.G., Scarpino, L.A., Mauriello, F. and Pietropaolo, R., Selective transfer hydrogenolysis of glycerol promoted by palladium catalysts in absence of hydrogen. *Green Chemistry*, 2009. **11**(10): 1511-1513.
55. Cortright, R.D., Sanchez-Castillo, M. and Dumesic, J.A., Conversion of biomass to 1,2-propanediol by selective catalytic hydrogenation of lactic acid over silica-supported copper. *J Appl Catal B-Environ*, 2002. **39**(4): 353-359.
56. Sergei V. Levchik, E.D.W., A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters. *J Polym Adv Techn*, 2004. **15**(12): 691-700.
57. Pang, K., Kotek, R. and Tonelli, A., Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. *J Progr Polym Sci*, 2006. **31**(11): 1009-1037.
58. Sharma, V. and Kundu, P.P., Condensation polymers from natural oils. *J Progr Polym Sci*, 2008. **33**(12): 1199-1215.
59. Woo, E.M. and Lee, L.-T., A Novel Quaternary Blend System of Poly(ethylene terephthalate), Poly(trimethylene terephthalate), Poly(butylene terephthalate), and Poly(ether imide). *J Polym Bull*, 2003. **50**(1): 33-38.
60. Dangseeyun, N., Srimoan, P., Supaphol, P. and Nithitanakul, M., Isothermal melt-crystallization and melting behavior for three linear aromatic polyesters. *J Thermochim Acta*, 2004. **409**(1): 63-77.
61. Liu, J., Guang, B.S., Min, X., Jin, W.S. and Zhong, M.Y., Thermal degradation and isothermal crystalline behavior of poly(trimethylene terephthalate). *J Chinese Chem Lett*, 2009. **20**(4): 487-491.
62. Scott Bader Company Ltd., ed. *Polyesters Handbook*. 1994.
63. Abid, M., El Gharbi, R. and Gandini, A., Polyamides incorporating furan moieties 3. Polycondensation of 2-furamide with paraformaldehyde. *J Polym*, 2000. **41**(10): 3555-3560.
64. Naoto Tsutsumi, Kono, Y., Oya, M., Sakai, W. and Nagata, M., Recent Development of Biodegradable Network Polyesters Obtained from Renewable Natural Resources. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2008. **36**(8): 682-686.
65. Flory, P.J., *Fundamental Principles of Condensation Polymerization*. *J Chem Rev*, 1946. **39**(1): 137-197.
66. Hans, R.K., What does polycondensation mean? *J Macromol Symp*, 2003. **199**(1): 1-14.
67. Cowie, J.M.G., ed. *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*. 1991, Blackie Academic & Professional: Edinburgh.
68. Kelly, J.E., *Polyesters Based On 2,5-Disubstituted Furans In Various States Of Reduction*. 1975: London.
69. Bernard, J.B., *The infrared spectra of complex molecules, volume 2*, 2nd ed., L. J. Bellamy, Chapman and Hall, London, 1980, 299 pp. *J Polym Sci Polym Let Ed*, 1981. **19**(10): 520.

70. Mitiakoudis, A. and Gandini, A., SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FURANIC POLYAMIDES. *Macromolecules*, 1991. **24**(4): 830-835.
71. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster and Kiemle, D.J., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, ed. 6a. 1994, Rio de Janeiro.
72. Kai-Jen Hsiao, Lee, S.-P., Kong, D.-C. and Chen, F.L., Thermal and mechanical properties of poly(trimethylene terephthalate) (PTT)/cationic dyeable poly(trimethylene terephthalate) (CD-PTT) polyblended fibers. *J Appl Polym Sci*, 2006. **102**(2): 1008-1013.
73. Feng, Y., Billon, L., Grassl, B., Bastiat, G., Borisov, O. and François, J., Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine. *J Polym*, 2005. **46**(22): 9283-9295.
74. Ghita, O., Beard, M., McCabe, J., Bottom, R., Richmond, J. and Evans, K., A study into first and second order thermal transitions of materials using Spectral-DSC. *J Mater Sci*, 2008. **43**(14): 4988-4995.
75. Girija, B.G., Sailaja, R.R.N. and Madras, G., Thermal degradation and mechanical properties of PET blends. *J Polym Degrad Stabil*, 2005. **90**(1): 147-153.
76. Ji, G., Ni, H., Wang, C., Xue, G. and Liao, Y.-T., Concentration Dependence of Crystalline Poly(ethylene terephthalate) Prepared by Freeze-Extracting Solutions. *Macromolecules*, 1996. **29**(7): 2691-2693.
77. Cai Hongjun, Xiaolie, L., Xiangxu, C., Dezhu, M., Jianmin, W. and Hongsheng, T., Structure and properties of impact copolymer polypropylene. II. Phase structure and crystalline morphology. *J Appl Polym Sci*, 1999. **71**(1): 103-113.
78. Xudong Chen, Yang, K., Hou, G., Chen, Y., Dong, Y. and Liao, Z., Crystallization behavior and crystal structure of poly(ethylene-co-trimethylene terephthalate)s. *J Appl Polym Sci*, 2007. **105**(5): 3069-3076.
79. Son, T., Kim, K., Kim, N., Jeong, M. and Kim, Y., Thermal properties of Poly(trimethylene terephthalate)/Poly(ethylene terephthalate) melt blends. *Fibers and Polymers*, 2003. **4**(1): 20-26.